

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-204125

(43)Date of publication of application : 04.08.1998

(51)Int.Cl.

C08F112/14
C08F 8/00
G03F 7/039

(21)Application number : 09-110396

(22)Date of filing : 11.04.1997

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(72)Inventor : WATANABE SATOSHI
WATANABE OSAMU
FURUHATA TOMOYOSHI
TAKEDA YOSHIFUMI
NAGURA SHIGEHIRO
ISHIHARA TOSHINOBU
YAMAOKA TSUGIO

(30)Priority

Priority number : 08127930 Priority date : 24.04.1996 Priority country : JP
08329228 25.11.1996

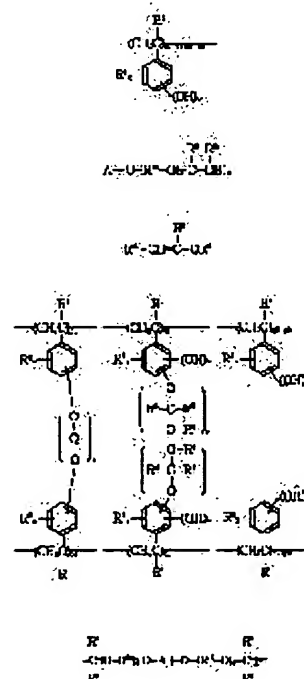
JP

(54) PRODUCTION OF POLYMER COMPOUND WITH CROSSLINKING GROUP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer compd. which gives a chemically amplified positive resist having high sensitivity, resolution, exposure allowance, and process adaptability by reacting a specific alkali-soluble polymer compd. with a specific alkenyl ether compd.

SOLUTION: A polymer compd. having a wt. average mol.wt. of 1,000-500,000 and repeating units represented by formula I (R1 is H or methyl; R2 is 1-8C alkyl; x is 0 or a positive integer; y is a positive integer provided $x+y \leq 5$; p1 and p2 are each a positive number; and q1 and q2 are each 0 or a positive number provided $p1+p2+q1+q2=1$) is reacted with an alkenyl ether compd. represented by formula II (R8a and R9 are each H or alkyl; R13 is alkylene; A is a c-valent hydrocarbon group; c is 2-8; and d is 0 or 1-10) and a compd. represented by formula III (R4a and R5 are each H or alkyl; and R6 is a hydrocarbon group) to give a polymer compd. having repeating units represented by formula IV (each symbol is the same as in formulas I to III; and Q is a group represented by formula V).



LEGAL STATUS

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-204125

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月4日

(51) Int. Cl. ⁶

C08F112/14

8/00

G03F 7/039

識別記号

601

F I

C08F112/14

8/00

G03F 7/039

601

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全58頁)

(21) 出願番号 特願平9-110396

(22) 出願日 平成9年(1997) 4月11日

(31) 優先権主張番号 特願平8-127930

(32) 優先日 平8(1996) 4月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-329228

(32) 優先日 平8(1996) 11月25日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 渡辺 聡

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72) 発明者 渡辺 修

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1

信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司

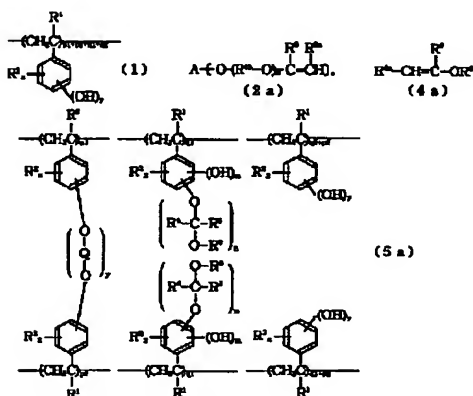
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 架橋基を有する高分子化合物の製造方法

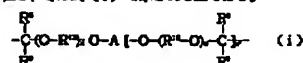
(57) 【要約】

【解決手段】 重量平均分子量が1,000~500,000である式(1)の高分子化合物と式(2)のアルケニルエーテル化合物と式(4a)の化合物とを反応させて、式(5a)の化合物を得る。

【化1】



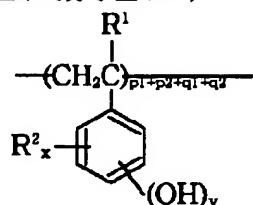
但し、Qは式(1)で示される基である。



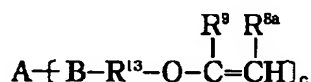
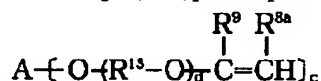
【効果】 本発明によれば、化学増幅ポジ型レジスト材料のベース樹脂として有用な架橋基を有する高分子化合物をその架橋基導入量、更には酸不安定基の導入量を容易に制御して簡単かつ確実に合成することができる。

【特許請求の範囲】

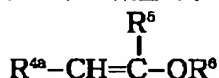
【請求項 1】 重量平均分子量が 1, 000～500、



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。また、xは0又は正の整数、yは正の整数で、x+y≤5を満足する数である。p₁、p₂は正数、q₁、q₂は0又は正数であり、 $0 < p_1 / (p_1 + p_2 + q_1 + q_2) \leq 0.8$, $0 \leq q_1 / (p_1 + p_2 + q_1 + q_2) \leq 0.8$, $0 \leq q_2 / (p_1 + p_2 + q_1 + q_2)$



(式中、R¹¹は水素原子又は炭素数1～7の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R¹は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示すが、R¹¹とR¹とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR¹¹は炭素数1～7の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、R¹は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R¹³は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。また、Aはc個の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環状飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これら基はそれぞ



(式中、R¹¹は水素原子又は炭素数1～7の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R¹は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R²は炭素数1～18のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、R¹¹とR¹、R¹¹とR²、R¹とR²とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR¹¹は炭

000である下記一般式(1)

【化 1】

2

(1)

2) ≤ 0.8 、 $p_1 + p_2 + q_1 + q_2 = 1$ を満足する数であるが、 q_1 と q_2 が同時に 0 となることはない。) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子に、その全フェノール性水酸基 1 モルに対して p_1 モルの下記一般式 (2a) 又は (3a)

【化2】

(2 a)

(3 a)

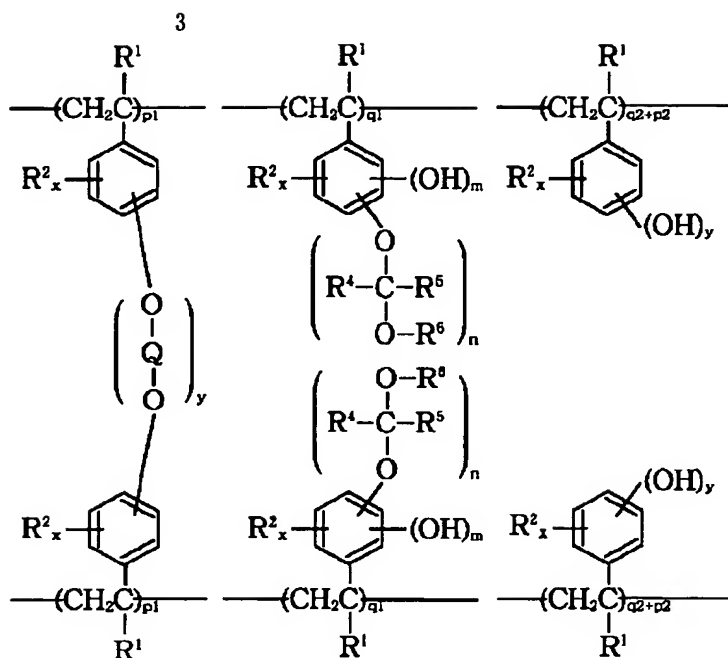
れヘテロ原子を介在してもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシ基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHC(ONH)-}$ を示し、cは2～8の整数を示し、dは0又は1～10の整数を示す。)で示されるアルケニルエーテル化合物及び上記全フェノール性水酸基1モルに対してa1モルの下記一般式(4a)

【化3】

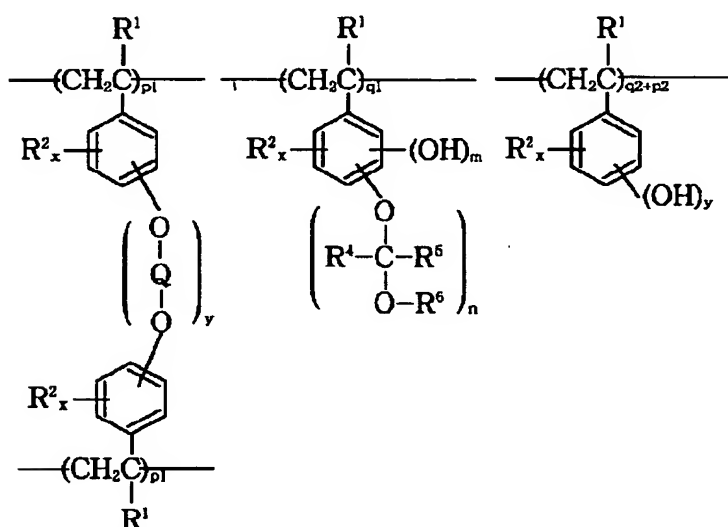
(4 a)

素数 1 ~ 7 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 R^1 と R^2 はそれぞれ炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。) で示される化合物を反応させることを特徴とする下記一般式 (5 a) 又は (5 b)

【化4】



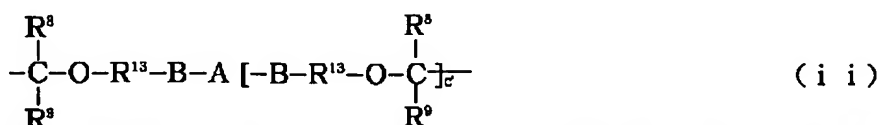
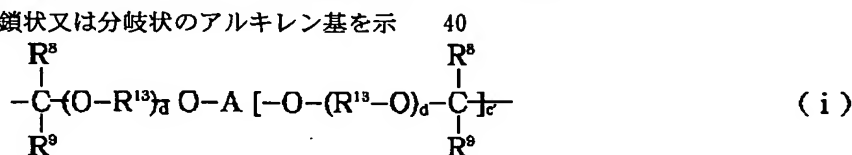
【化 5】



〔式中、 R^1 、 R^2 は上記と同様の意味を示す。 R^4 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^5 、 R^6 は上記と同様の意味を示すが、 R^4 と R^5 、 R^4 と R^6 、 R^5 と R^6 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示

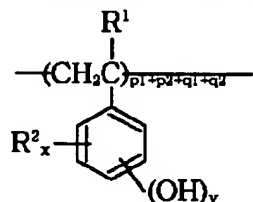
す。 x 、 y は上記と同様の意味を示し、 m は0又は正の整数、 n は正の整数で、 $m+n=y$ である。 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ は上記と同様の意味を示す。また、 Q は下記式(i)又は(ii)で示される基である。

【化 6】

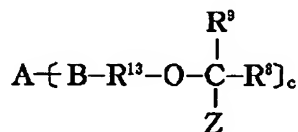
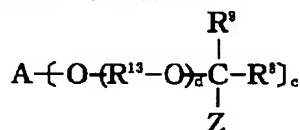


〔式中、 R^8 、 R^9 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^8 と

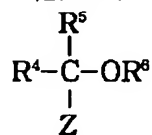
R^0 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^0 、 R^0 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{13} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 d は0又は1～10の整数である。 A は、 c 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボ



(式中、 R^1 、 R^2 、 x 、 y 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一



(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{13} 、 A 、 B 、 c 、 d はそれぞれ上記と同様の意味を示し、 Z はハロゲン原子を示す。)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物及び上記全



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 Z はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示される化合物を反応させることを特徴

キシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は $-\text{CO}-\text{O}-$ 、 $-\text{NHCO}-\text{O}-$ 又は $-\text{NHCONH}-$ を示す。 c は2～8、 c' は1～7の整数である。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

【請求項2】 重量平均分子量が1,000～500,000である下記一般式(1)

【化7】

(1)

部の水素原子を、その全フェノール性水酸基1モルに対して $p1$ モルの下記一般式(2b)又は(3b)

【化8】

(2b)

(3b)

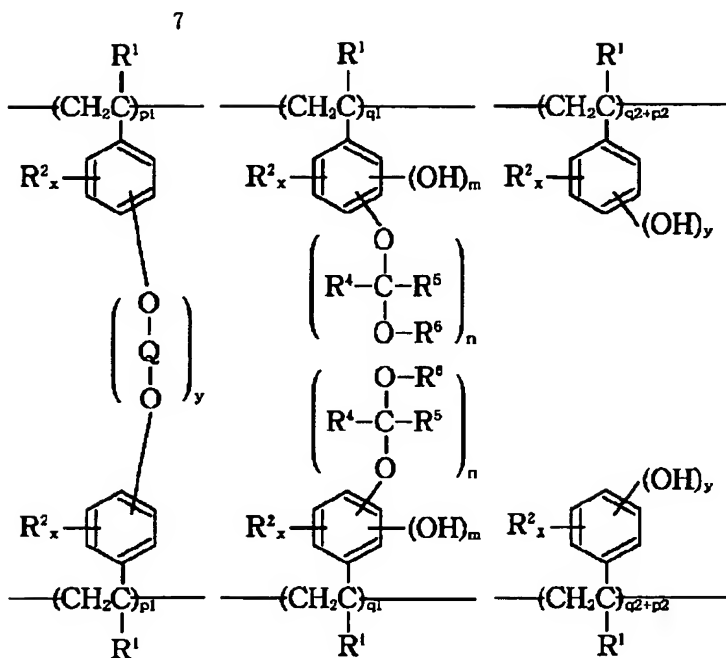
フェノール性水酸基1モルに対して $q1$ モルの下記一般式(4b)

【化9】

(4b)

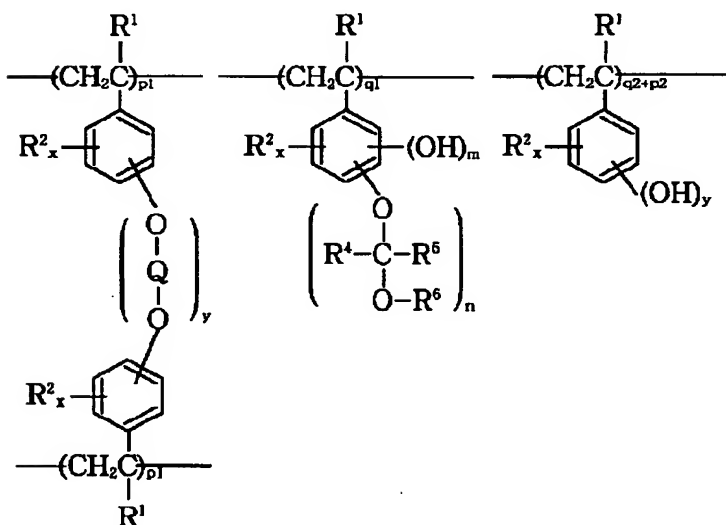
とする下記一般式(5a)又は(5b)

【化10】



(5 a)

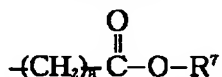
【化 1 1】



(5 b)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Q 、 x 、 y 、 m 、 n 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

【請求項 3】 上記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の全フェノール性水酸基 1 モル 40 に対して $q2$ モルの下記一般式 (7) で示される基、 t



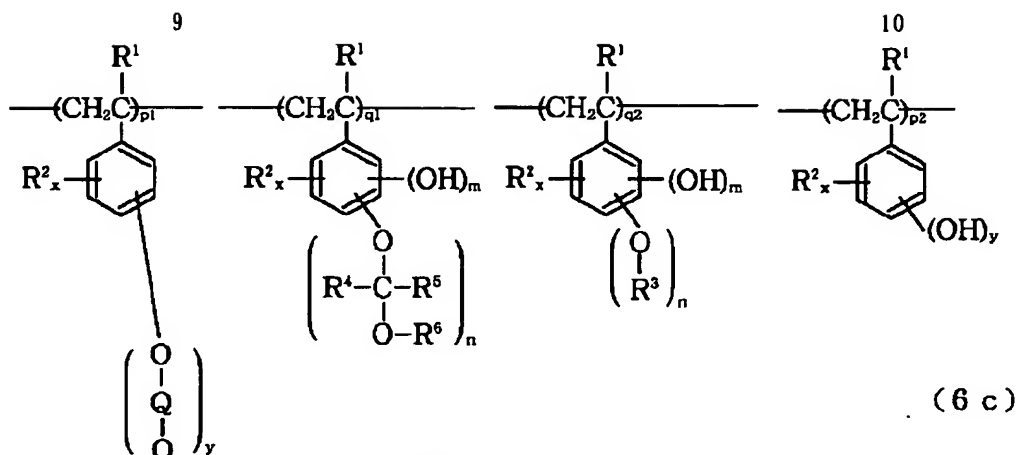
(式中、 R^7 は水素原子又は炭素数 4 ~ 12 の 3 級アルキル基、 a は 0 ~ 6 の整数を示す。)

e 、 r 、 t - アルキル基、トリアルキルシリル基又はケトアルキル基を導入して、下記一般式 (6c) 又は (6d) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の高分子化合物の製造方法。

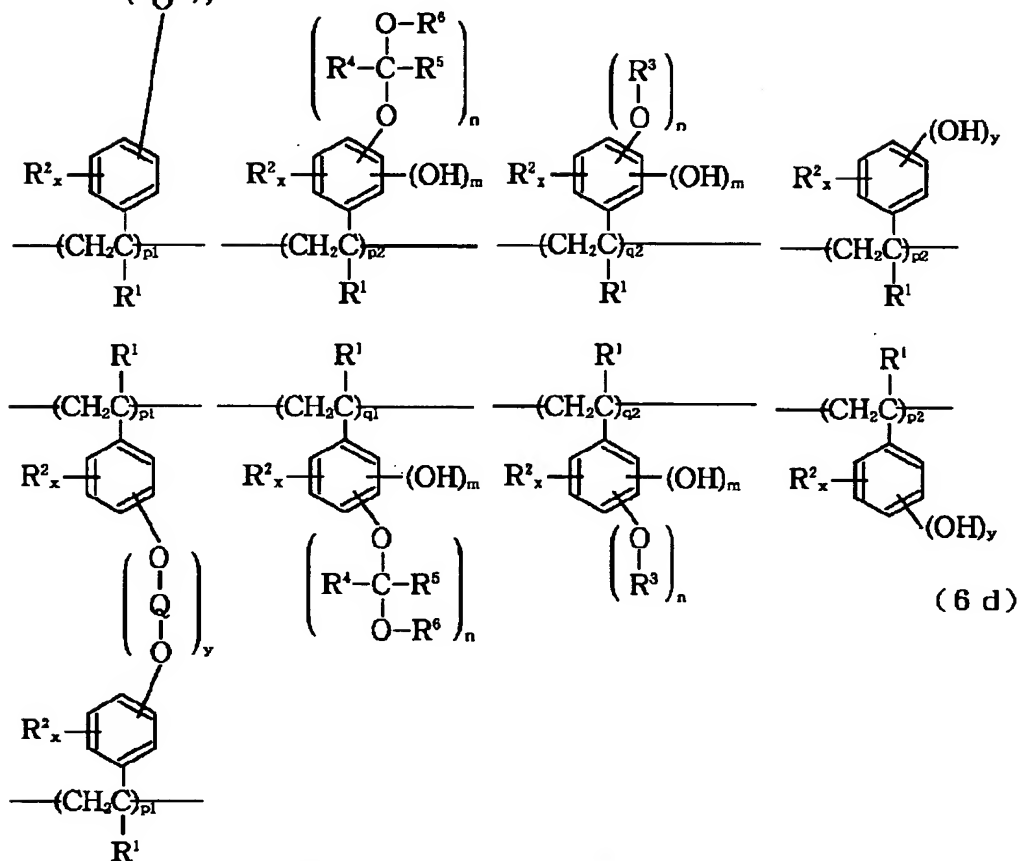
【化 1 2】

(7)

【化 1 3】



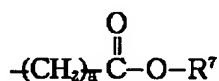
【化14】



(式中、R³は上記式(7)で示される基、tert-アルキル基、トリアルキルシリル基又はケトアルキル基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、Q、x、y、m、n、p1、p2、q1、q2はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【請求項4】 上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の全フェノール性水酸基1モルに対してq2モルの下記一般式(7)

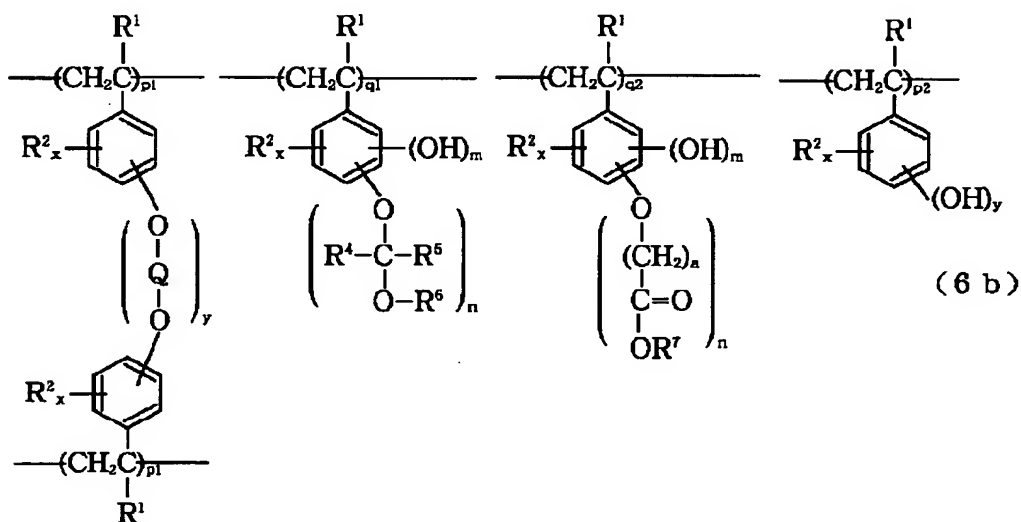
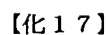
【化15】



(式中、R⁷、aはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)を導入して、下記一般式(6a)又は(6b)

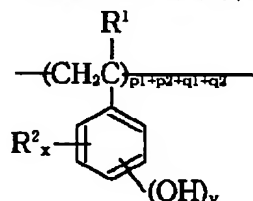
【化16】

(7)



化合物の製造方法。

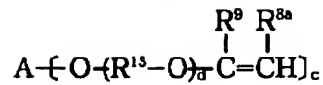
【化 18】



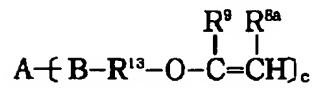
(式中、 R^1 、 R^2 、 x 、 y 、 p_1 、 p_2 、 q_1 、 q_2 はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示される繰返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一

部の水素原子に、その全フェノール性水酸基 1 モルに対して p 1 モルの下記一般式 (2 a) 又は (3 a)

【化 19】



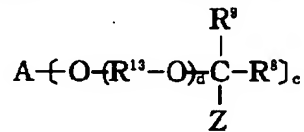
(2 a)



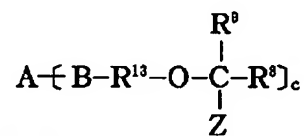
(3 a)

(式中、 R^{9a} 、 R^9 、 R^{13} 、 A 、 B 、 c 、 d はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示されるアルケニルエー

テル化合物又は下記一般式 (2 b) 又は (3 b)
【化 2 0】



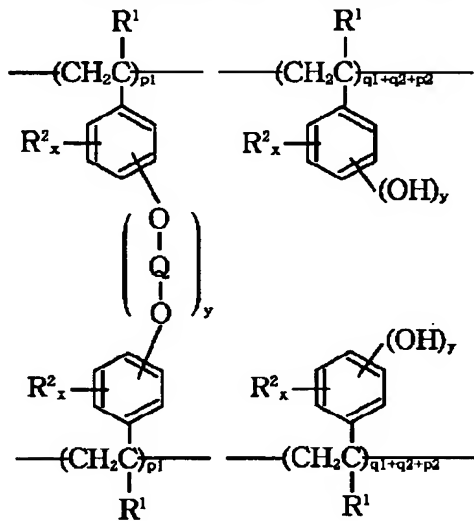
(2 b)



(3 b)

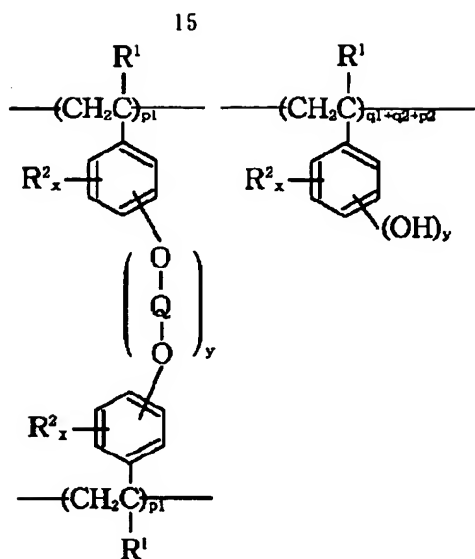
(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{13} 、 A 、 B 、 Z 、 c 、 d はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物を反応させることを特徴とする下

記一般式 (8 a) 又は (8 b)
【化 2 1】



(8 a)

【化 2 2】



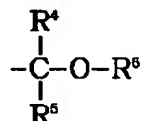
(8 b)

(式中、 R^1 、 R^2 、 Q 、 x 、 y 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

【請求項6】 上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の全フェノール性水酸基1モル 20

に対して $q1$ モルの下記一般式(9)で示される基を導入して、上記一般式(5a)又は(5b)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることを特徴とする請求項5記載の高分子化合物の製造方法。

【化23】



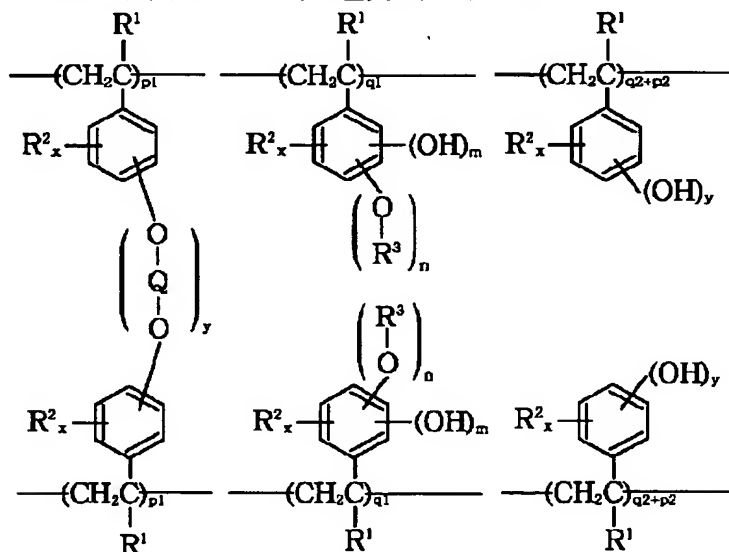
(9)

(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【請求項7】 上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の全フェノール性水酸基1モルに対して $q2$ モルの上記一般式(7)で示される基、tert-アルキル基、トリアルキルシリル基又はケトア 30

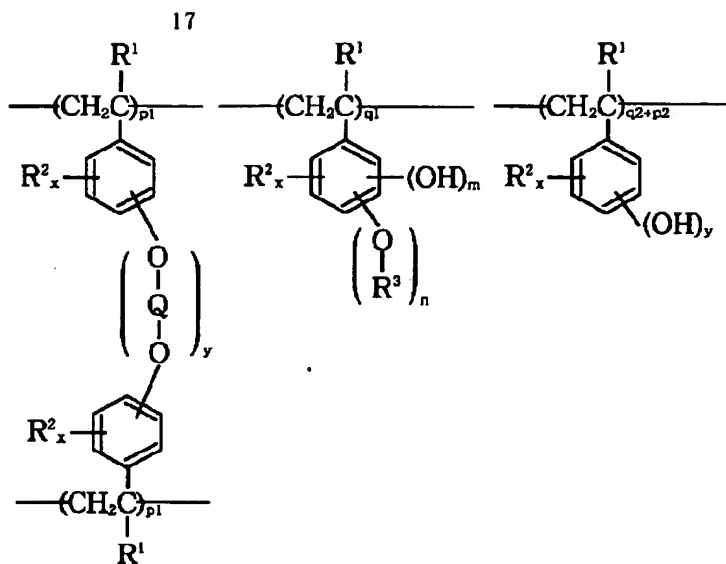
ルキル基を導入して、下記一般式(5c)又は(5d)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることを特徴とする請求項5記載の高分子化合物の製造方法。

【化24】



(5 c)

【化25】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Q 、 x 、 y 、 m 、 n 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【請求項8】 上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の全フェノール性水酸基1モルに対して $q2$ モルの上記一般式(7)で示される基、 $tert$ -アルキル基、トリアルキルシリル基又はケトアルキル基を導入して、上記一般式(6c)又は(6d)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることを特徴とする請求項6記載の高分子化合物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、分子内及び/又は分子間でC-O-C基を有する架橋基により架橋されていることを特徴とし、ベース樹脂としてレジスト材料に配合すると、露光前後のアルカリ溶解コントラストが大幅に高く、高感度で高解像性を有し、特に超LSI製造用の微細パターン形成材料として好適な化学増幅ポジ型レジスト材料を与える高分子化合物を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 近年、LSIの高集積化と高速度化に伴い、パターンルールの微細化が求められているなか、次世代の微細加工技術として遠紫外線リソグラフィーが有望視されている。遠紫外線リソグラフィーは、 $0.5\mu m$ 以下の加工も可能であり、光吸収の低いレジスト材料を用いた場合、基板に対して垂直に近い側壁を有したパターン形成が可能になる。

【0003】 近年開発された酸を触媒とした化学増幅ポジ型レジスト材料(特公平2-27660号、特開昭63-27829号公報等記載)は、遠紫外線の光源として高輝度なKrFエキシマレーザーを利用し、感度、解像性、ドライエッチング耐性が高く、優れた特徴を有し

た遠紫外線リソグラフィーに特に有望なレジスト材料として期待されている。

【0004】 このような化学増幅ポジ型レジスト材料としては、ベース樹脂、酸発生剤からなる二成分系、ベース樹脂、酸発生剤、酸不安定基を有する溶解制御剤からなる三成分系が知られている。

【0005】 例えば、特開昭62-115440号公報には、ポリ-4- $tert$ -ブトキシスチレンと酸発生剤からなるレジスト材料が提案され、この提案と類似したものとして特開平3-223858号公報には分子内に $tert$ -ブトキシ基を有する樹脂と酸発生剤からなる二成分系レジスト材料、更には特開平4-211258号公報にはメチル基、イソプロピル基、 $tert$ -ブチル基、テトラヒドロピラニル基、トリメチルシリル基含有ポリヒドロキシスチレンと酸発生剤からなる二成分系のレジスト材料が提案されている。

【0006】 更に、特開平6-100488号公報には、ポリ〔3,4-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン〕、ポリ〔3,4-ビス($tert$ -ブトキシカルボニルオキシ)スチレン〕、ポリ〔3,5-ビス(2-テトラヒドロピラニルオキシ)スチレン〕等のポリジヒドロキシスチレン誘導体と酸発生剤からなるレジスト材料が提案されている。

【0007】 しかしながら、これらレジスト材料のベース樹脂は、酸不安定基を側鎖に有するものであり、酸不安定基が $tert$ -ブチル基、 $tert$ -ブトキシカルボニル基のように強酸で分解されるものであると、空気中の塩基性化合物と反応して失活する結果、酸不安定基の分解が起こりにくくなり、そのレジスト材料のパターン形状がT-トップ形状になり易い。一方、エトキシエチル基等のようなアルコキシアルキル基は弱酸で分解されるため、空気中の塩基性化合物の影響は少ないが、露光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細るという欠点を有したり、側鎖に嵩高い基を有しているため、耐熱性が下がったり、感度及び解像度が

満足できるものではないなど、いずれも問題を有しており、未だ実用化に至っていないのが現状であり、このためこれら問題の改善が望まれる。

【0008】このような点から、ベース樹脂として架橋化高分子化合物が注目されている。

【0009】従来、架橋化反応はネガ型レジスト材料に代表されるように、例えば、ヘキサメトキシメチルメラミン、ポリビニルフェノールからなる樹脂を酸によって架橋化させて不溶とすることが一般的である。即ち、架橋化反応は、樹脂を不溶とすることを目的とする。しかし、ポジ型レジスト材料として樹脂を使用する場合、溶剤に可溶であることが必要である。従来の架橋化反応では、目的が樹脂の不溶化であるためにかかる架橋化物はポジ型レジスト材料としては使用することができない。

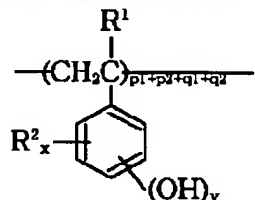
【0010】更に、ポジ型レジスト材料として使用する場合、露光部分が可溶となる必要があるが、従来のヘキサメトキシメチルメラミン等の架橋化反応では、分解してアルカリに可溶な樹脂を得ることができない。

【0011】また、山岡等によってポリビニルフェノール誘導体とジビニルエーテル化合物PAGの混合系を熱架橋した化合物が、露光によって分解することから、これをポジ型レジスト材料として使用することが報告されている(Polymers for Advanced Technologies, vol. 5, pp. 499~506; Chem mater., vol. 6, No. 10, 1994, pp. 1854)。

【0012】しかし、ポリビニルフェノール誘導体とジビニルエーテル化合物の熱架橋化反応は、反応時間が長い、架橋化率の制御が困難である、ジビニルエーテル化合物の不反応物が残渣として残る等の問題を有している。

【0013】一方、アセタール基の架橋化反応の方法としては酸とビニルエーテル化合物、ジオールの存在下にて反応する方法が知られている。この方法は架橋反応及び側鎖のアセタール化反応の両方が起こり、いずれか一方の反応のみを選択することができない。従って、側鎖のアセタール化反応と、架橋反応の競争反応のために反応比率のコントロールをすることが非常に困難である。更に、この反応過程において、酸に分解しづらい架橋化反応物が生成されるという問題をかかえている。

【0014】本発明は上記事情に鑑みなされたもので、溶剤可溶性で、置換率の制御された酸不安定架橋基を有



(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、R²は炭素数1~8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示

し、ベース樹脂としてレジスト材料に配合した場合、従来のレジスト材料を上回る高感度及び高解像度、露光余裕度、プロセス適応性を有し、プラズマエッチング耐性に優れ、しかもレジストパターンの耐熱性にも優れた化学増幅ポジ型レジスト材料を与える高分子化合物を製造する方法を提供することを目的とする。

【0015】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、下記一般式(1)で示される繰返し単位を有する重量平均分子量が1,000~500,000のアルカリ可溶性高分子化合物に、下記一般式(2a)又は(3a)のアルケニルエーテル化合物又は下記一般式(2b)又は(3b)のハロゲン化アルキルエーテル化合物を反応させることにより、上記式(1)の高分子化合物のフェノール性水酸基間が分子内及び/又は分子間においてQで示される架橋基によって架橋された一般式(8a)又は(8b)の架橋高分子化合物を得ることができ、この架橋基は酸によって脱離し、上記式(1)のアルカリ可溶性高分子化合物を生成すること、この場合、上記アルケニルエーテル化合物又はハロゲン化アルキルエーテル化合物の使用量を選定することにより、式

(1)の酸不安定架橋基の導入量を容易に制御することができ、上記従来の問題点を解決し得ることを知見した。また、上記酸不安定架橋基の導入と共に、下記一般式(4a)で示される化合物を同時に反応させることが可能で、これにより同時に下記一般式(9)で示される酸不安定基を導入することができ、下記一般式(5a)又は(5b)の架橋基と酸不安定基とを有する高分子化合物を簡単な工程で得ることができ、更には上記架橋基と種々の酸不安定基とを有する高分子化合物を工業的有利に得ることができ、更には上記架橋基と種々の酸不安定基とを有する高分子化合物を工業的有利に得ることができることを知見し、本発明をなすに至ったものである。

【0016】即ち、本発明は、下記の高分子化合物の製造方法を提供する。

【1】重量平均分子量が1,000~500,000である下記一般式(1)

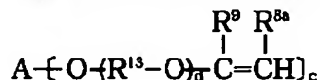
【0017】

【化26】

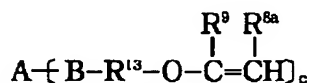
(1)

す。また、xは0又は正の整数、yは正の整数で、x+y≤5を満足する数である。p1、p2は正数、q1、

q_2 は 0 又は正数であり、 $0 < p_1 / (p_1 + p_2 + q_1 + q_2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q_1 / (p_1 + p_2 + q_1 + q_2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q_2 / (p_1 + p_2 + q_1 + q_2) \leq 0.8$ 、 $p_1 + p_2 + q_1 + q_2 = 1$ を満足する数であるが、 q_1 と q_2 が同時に 0 となることはない。) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の



(2 a)



(3 a)

(式中、R^{1a}は水素原子又は炭素数1～7の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R¹は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示すが、R^{1a}とR¹とは環を形成してもよく、環を形成する場合にはR^{1a}は炭素数1～7の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、R¹は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。R^{1'}は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。また、Aはc個の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これら基はそれぞれ酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を介在

フェノール性水酸基の一部の水素原子に、その全フェノール性水酸基 1 モルに対して p 1 モルの下記一般式 (2a) 又は (3a)

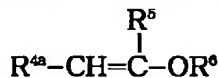
【0018】

【化27】

してもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。Bは $-CO-O-$ 、 $-NHCO-O-$ 又は $-NHCONH-$ を示し、cは2～8の整数を示し、dは0又は1～10の整数を示す。)で示されるアルケニルエーテル化合物及び上記全フェノール性水酸基1モルに対してq 1モルの下記一般式(4a)

【0019】

【化28】



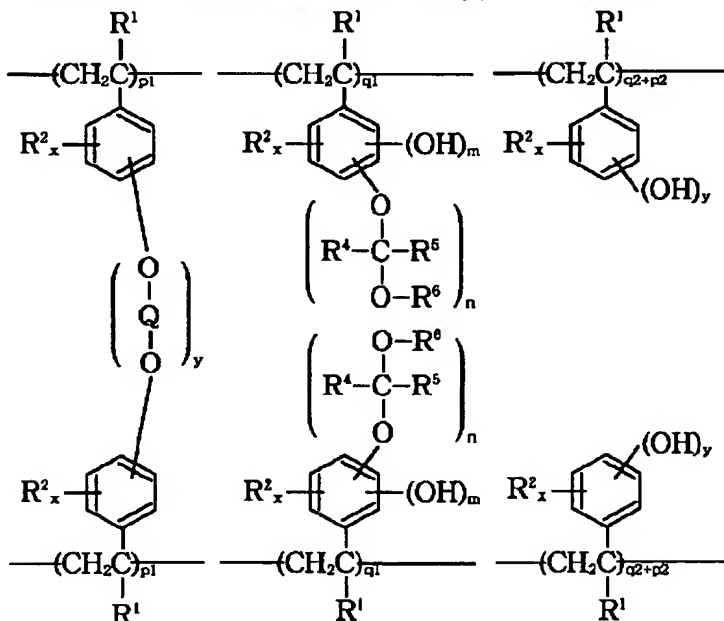
(4 a)

(式中、R⁴ は水素原子又は炭素数 1~7 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R⁵ は水素原子又は炭素数 1~8 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、R⁶ は炭素数 1~18 のヘテロ原子を有していてもよい 1 価の炭化水素基を示し、R⁴ と R⁵、R⁴ と R⁶、R⁵ と R⁶ とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R⁴ は炭

素数 1~7 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 R^i と R^j はそれぞれ炭素数 1~8 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。) で示される化合物を反応させることを特徴とする下記一般式 (5 a) 又は (5 b)

[0 0 2 0]

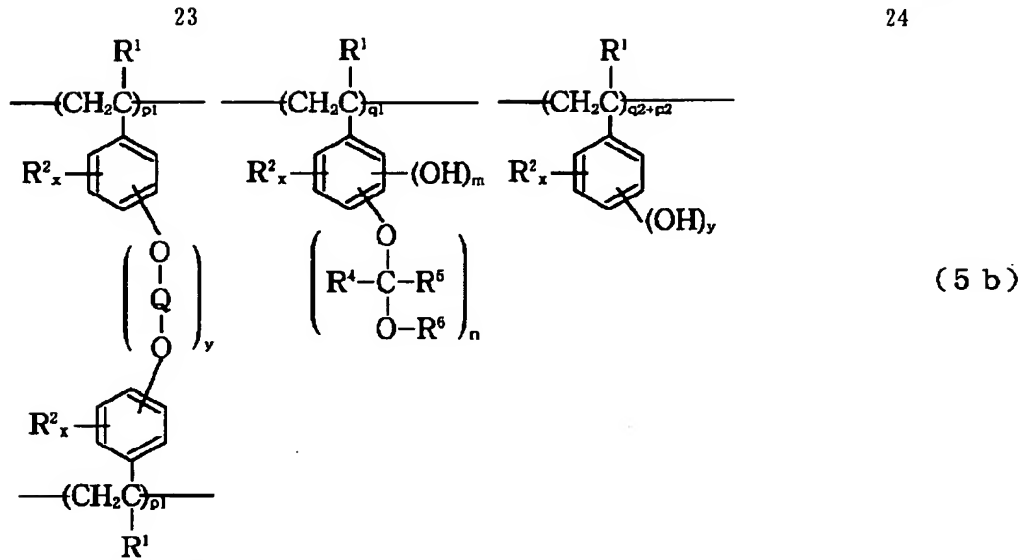
【化29】



(5 a)

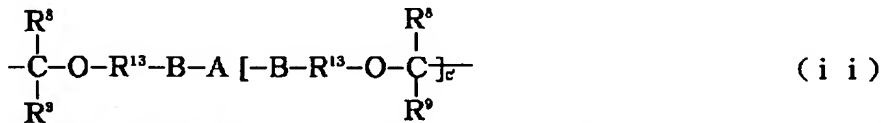
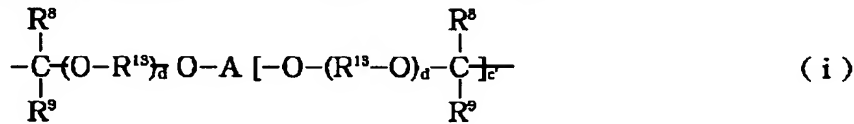
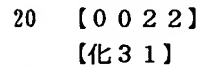
【0 0 2 1】

50 【化30】



〔式中、 R^1 、 R^2 は上記と同様の意味を示す。 R^4 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、 R^5 、 R^6 は上記と同様の意味を示すが、 R^4 と R^5 、 R^4 と R^6 、 R^5 と R^6 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示

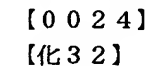
す。 x 、 y は上記と同様の意味を示し、 m は0又は正の整数、 n は正の整数で、 $m+n=y$ である。 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ は上記と同様の意味を示す。また、 Q は下記式(i)又は(ii)で示される基である。



〔式中、 R^8 、 R^9 は水素原子又は炭素数1～8の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示す。又は、 R^8 と R^9 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^8 、 R^9 は炭素数1～8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{13} は炭素数1～10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 d は0又は1～10の整数である。 A は、 c 価の炭素数1～50の脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これらの基はヘテロ原子を介在していてもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボ

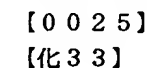
キシル基、カルボニル基又はフッ素原子によって置換されていてもよい。 B は ---CO---O--- 、 ---NHCO---O--- 又は ---NHCONH--- を示す。 c は2～8、 c' は1～7の整数である。〕で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

〔0023〕〔I1〕重量平均分子量が1,000～500,000である下記一般式(1)



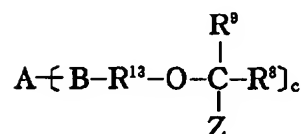
〔式中、 R^1 、 R^2 、 x 、 y 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。〕で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子を、その全フェノール性水酸基1モルに対

して $p1$ モルの下記一般式(2b)又は(3b)



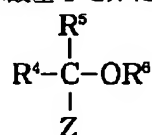
$$A-\{O-(R^{13}-O)_a-C(R^9)(R^8)-Z\}_c$$

(2 b)



(3 b)

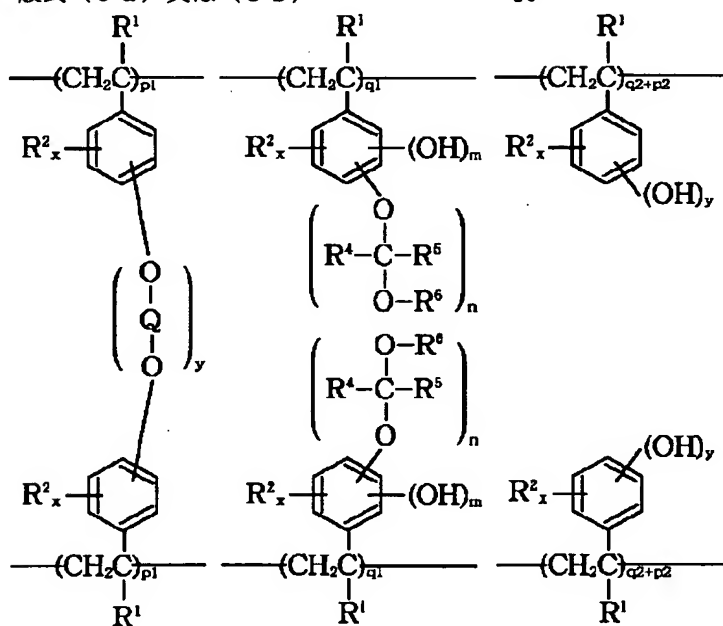
【化 3 4】



(4 b)

【化 3 5】

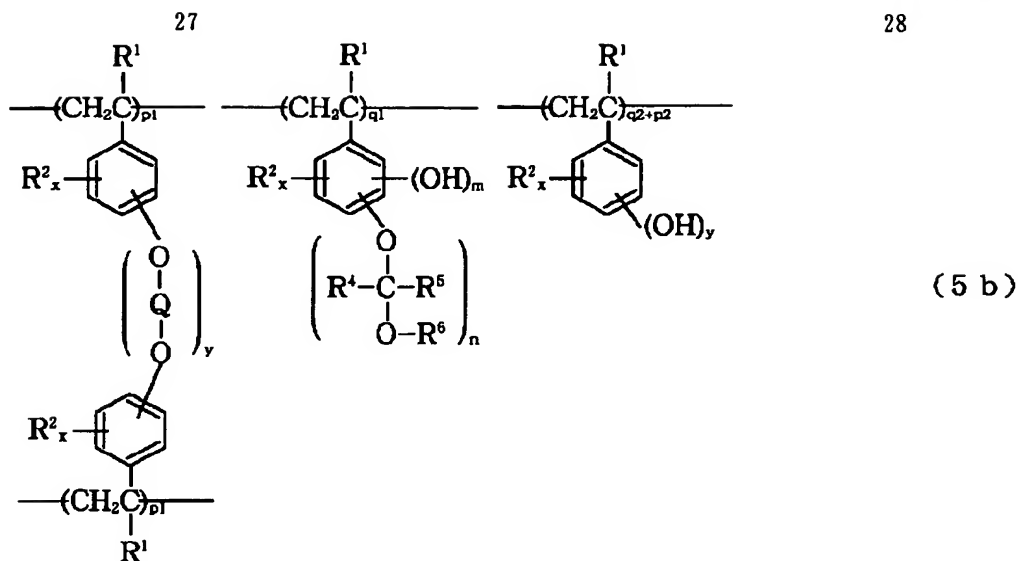
20



(5 a)

【0028】

【化 3 6】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 Q 、 x 、 y 、 m 、 n 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

【0029】【111】上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の全フェノール性水酸基1モルに対して $q2$ モルの下記一般式(7)で示され

る基、*tert*-アルキル基、トリアルキルシリル基又はケトアルキル基を導入して、下記一般式(6c)又は(6d)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることを特徴とする上記【I】又は【II】記載の高分子化合物の製造方法。

【0030】

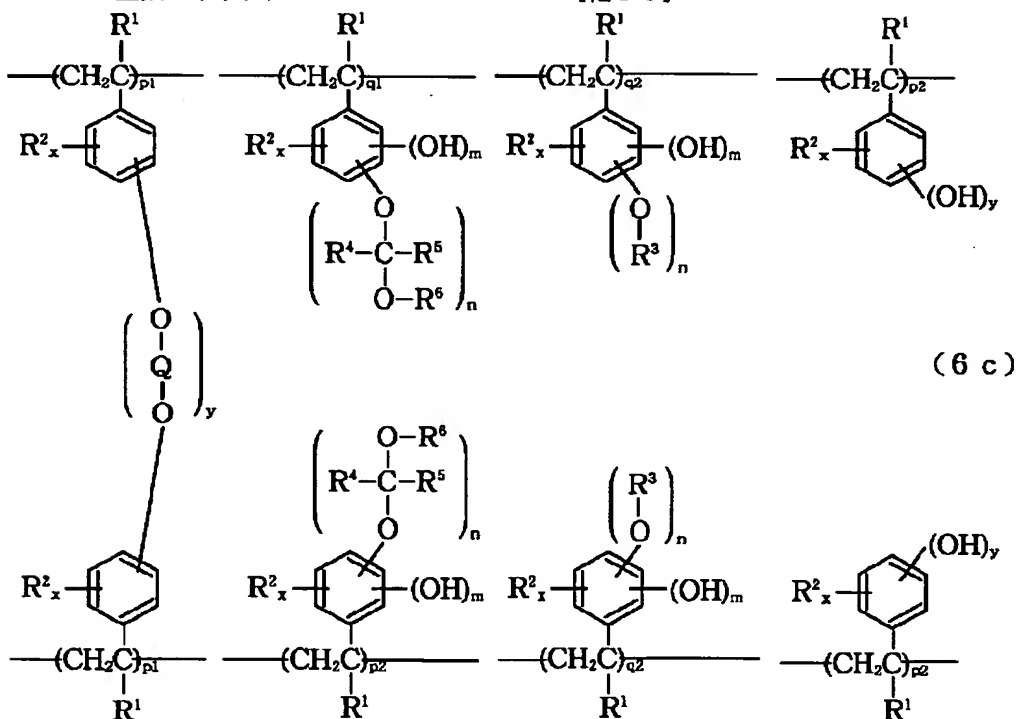
【化37】

$$-(CH_2)_a-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-O-R^7$$

(式中、 R^7 は水素原子又は炭素数4~12の3級アルキル基、 a は0~6の整数を示す。)

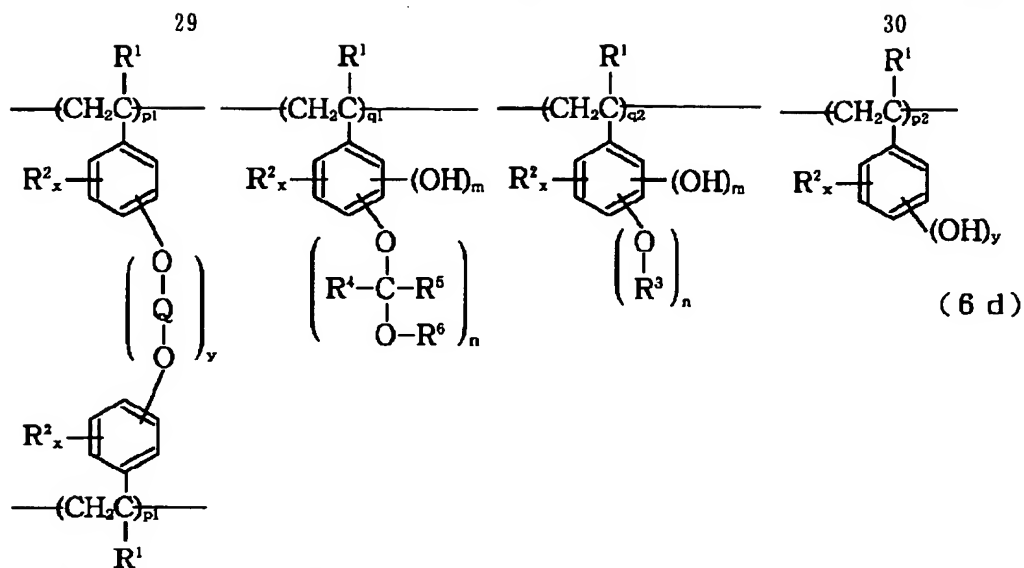
【0031】

【化38】



【0032】

【化39】



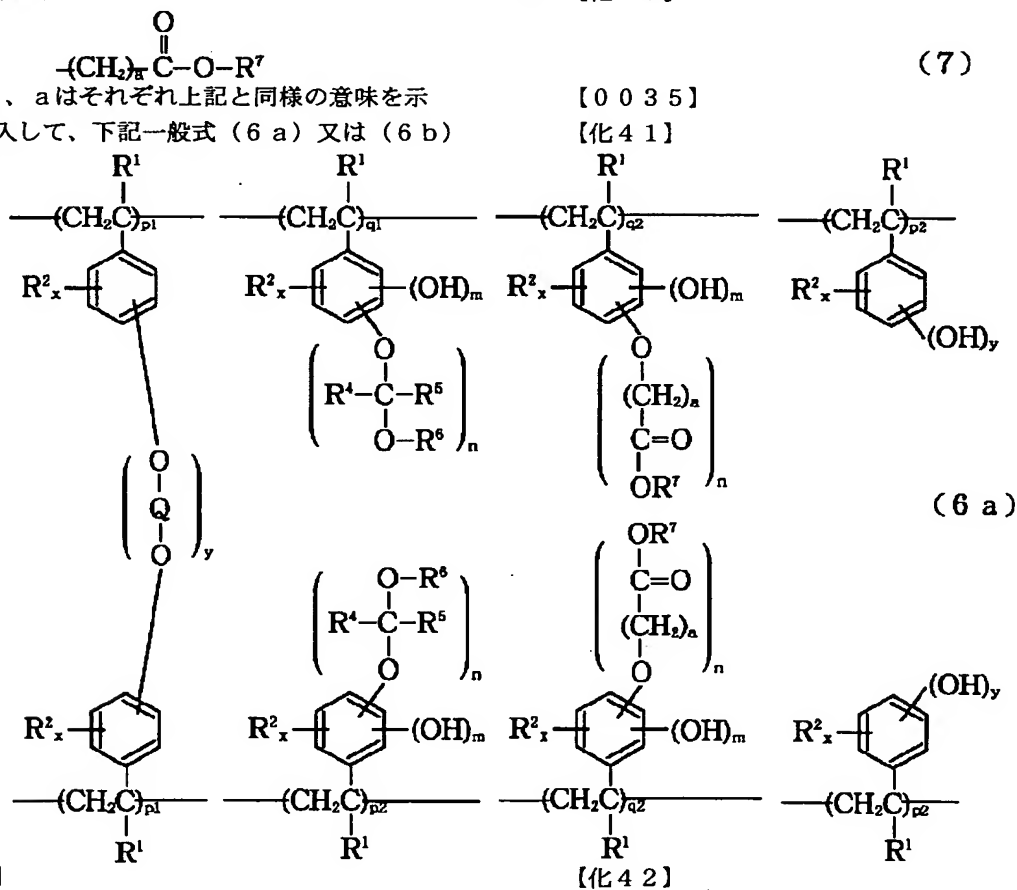
(式中、R³は上記式(7)で示される基、tert-アルキル基、トリアルキルシリル基又はケトアルキル基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、Q、x、y、m、n、p₁、p₂、q₁、q₂はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

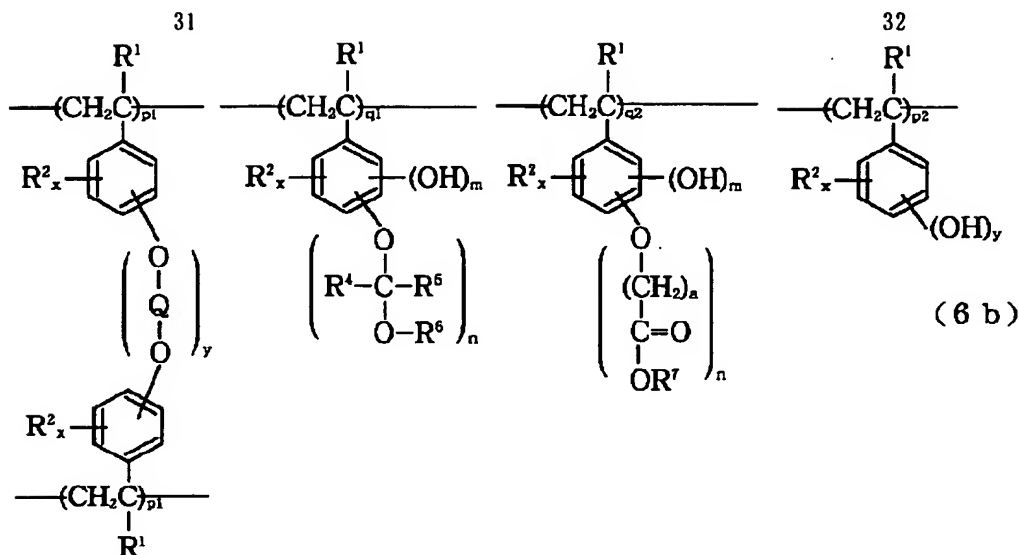
【0033】〔IV〕上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の全フェノール性水酸基1モルに対してq₂モルの下記一般式(7)

【0034】

20 【化40】

(式中、R⁷、aはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)を導入して、下記一般式(6a)又は(6b)





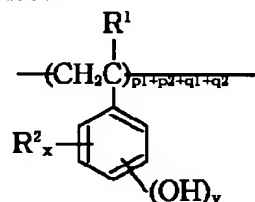
(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 Q 、 x 、 y 、 m 、 n 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることを特徴とする上記〔111〕記載の高分子化合物の製造方法。

【0037】〔V〕重量平均分子量が1,000~500,000である下記一般式(1)

【0038】

【化43】

20



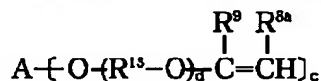
(1)

(式中、 R^1 、 R^2 、 x 、 y 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子に、その全フェノール性水酸基1モルに対

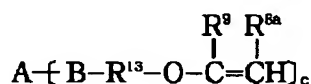
して $p1$ モルの下記一般式(2a)又は(3a)

【0039】

【化44】



(2a)

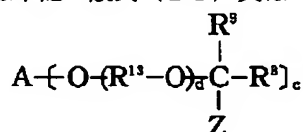


(3a)

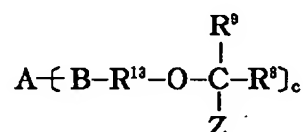
(式中、 R^{9a} 、 R^9 、 R^{13} 、 A 、 B 、 c 、 d はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示されるアルケニルエーテル化合物又は下記一般式(2b)又は(3b)

【0040】

【化45】



(2b)



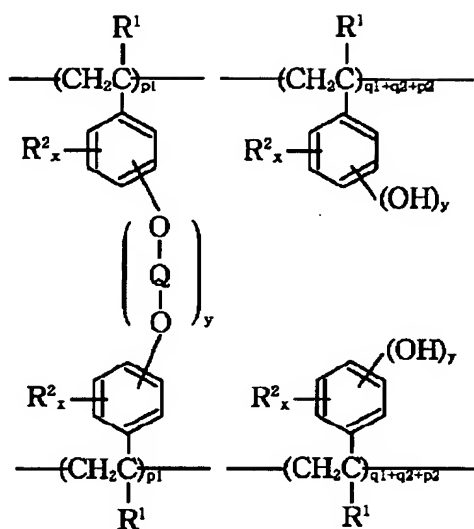
(3b)

(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{13} 、 A 、 B 、 Z 、 c 、 d はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示されるハロゲン化ア

ルキルエーテル化合物を反応させることを特徴とする下記一般式(8a)又は(8b)

50

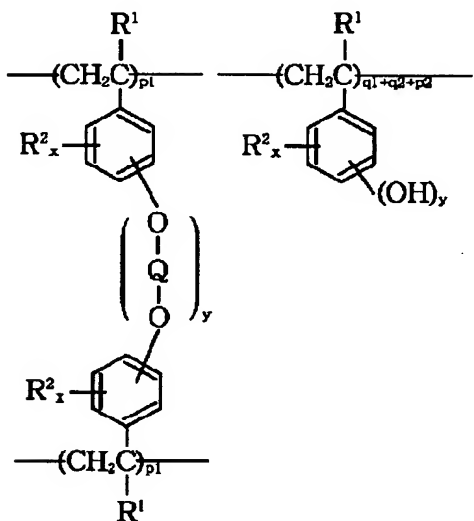
【0041】



【化46】

(8 a)

【0042】

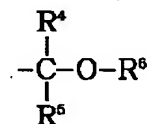


【化47】

(8 b)

(式中、 R^1 、 R^2 、 Q 、 x 、 y 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の製造方法。

【0043】【VI】上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の全フェノール性水酸基1モルに対して $q1$ モルの下記一般式(9)で示される



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0045】【VII】上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の全フェノール性水酸基1モルに対して $q2$ モルの上記一般式(7)で示される基、tert-アルキル基、トリアルキルシリル基又

基を導入して、上記一般式(5a)又は(5b)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることを特徴とする上記【V】記載の高分子化合物の製造方法。

【0044】

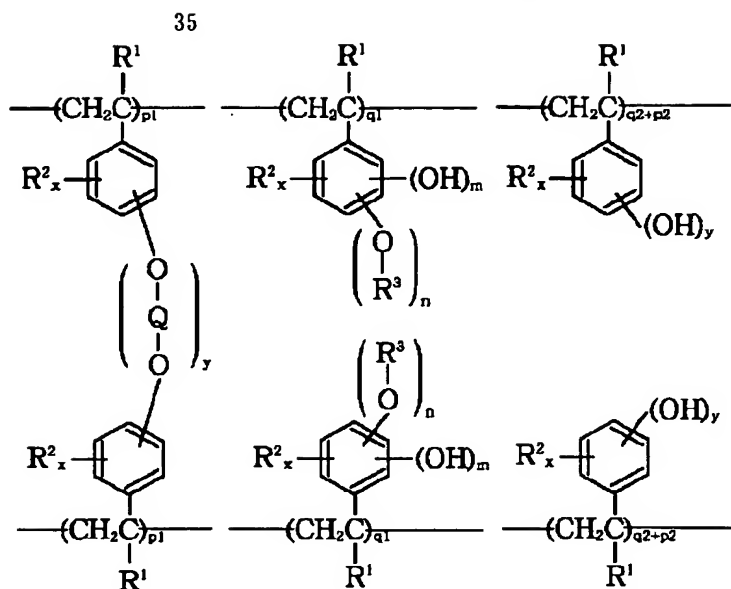
【化48】

(9)

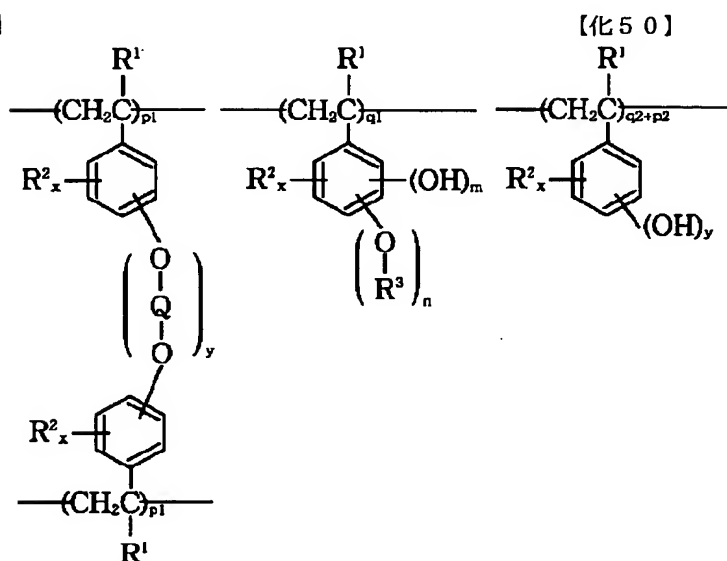
はケトアルキル基を導入して、上記一般式(5c)又は(5d)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることを特徴とする上記【V】記載の高分子化合物の製造方法。

【0046】

【化49】



【 0 0 4 7 】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Q 、 x 、 y 、 m 、 n 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0048】【VII】上記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物の全フェノール性水酸基1モルに対して $q2$ モルの上記一般式(7)で示される基、*tert*-アルキル基、トリアルキルシリル基又はケトアルキル基を導入して、上記一般式(6c)又は(6d)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることを特徴とする上記【VI】記載の高分子化合物の製造方法。

【0049】なお、上記式(5a)、(6a)、(8a)は分子間結合を示し、(5b)、(6b)、(8b)は分子内結合を示す。

【0050】本発明の製造方法によれば、溶剤可溶性で、かつ酸によって上記架橋基や酸不安定基が脱離してアルカリ可溶性となる架橋高分子化合物を架橋基や酸不安定基の導入量を容易に制御して工業的に有利に製造する

ことができる。

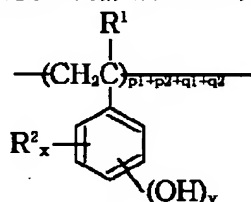
【0051】また、本発明によって製造された高分子化合物をベース樹脂として化学増幅ポジ型レジスト材料に配合した場合、この高分子化合物は、上記架橋基によって架橋されているため、溶解阻止性が大きく、露光後の溶解コントラストも大きいという利点を有している。

【0052】即ち、側鎖にアルコキシアルキル基が単独に付加したポリマーの場合、弱い酸により脱離反応が進行することからT-トップ形状にはなり難いが、上述したように酸に対して敏感であるために露光から加熱処理までの時間経過に伴ってパターン形状が著しく細するという欠点がある。また、アルカリに対する溶解阻止効果が低いために、溶解コントラストを得るには高置換率体を使用しなければならず、耐熱性に欠けるという欠点を有するものである。一方、フェノール性水酸基の側鎖を*tert*-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーの場合、これをレジスト材料に配合すると、アルカリ溶解阻止性は良くなり、低置換率で溶解コントラストが得られ

たり、耐熱性が良いという長所を有しているが、脱離させてアルカリ可溶性にするためにはトリフルオロメタンスルホン酸等の強い酸を発生させる酸発生剤が必要であり、そのような酸を使用すると上述したようにT-トップ形状になり易いという欠点を有するものとなる。

【0053】このようなポリマーに対して、上述したようにフェノール性水酸基の一部とアルケニルエーテル化合物もしくはハロゲン化アルキルエーテル化合物との反応によって得られる上記架橋基で架橋させた高分子化合物を用いたレジスト材料は、側鎖をアセタール基で保護したポリマーにおける耐熱性が低いという欠点、tert-ブトキシカルボニル基で保護したポリマーにおけるT-トップ形状を形成し易いという欠点を解消するものである。

【0054】一方、本発明で得られた高分子化合物の効果として、この高分子化合物は酸に不安定である上記架橋基によって架橋され、必要により酸不安定基によって保護されているため、レジスト膜の未露光部における重量平均分子量及びアルカリ現像液に対する溶解性が変化することはないが、レジスト膜の露光部の重量平均分子量は、発生した酸による分解を経て、更には酸不安定基の脱離を伴って架橋及び酸不安定基によって保護する前のアルカリ可溶性ベース樹脂の重量平均分子量に戻るため、アルカリ溶解速度が未露光部に比べ大きく増大する



【0059】ここで、 R^1 は水素原子又はメチル基を示し、 R^2 は炭素数1~8、好ましくは1~5、更に好ましくは1~3の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、isobutyl基、tert-butyl基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基等を例示できる。また、 x は0又は正の整数、 y は正の整数であり、 $x+y \leq 5$ を満足するものであるが、 y は1~3、特に1~2であることが好ましい。

ことから溶解コントラストを高めることができ、結果として高解像度化が達成できるものである。

【0055】また、上記架橋基が酸によって分解されると、アルコール化合物（ジオール、トリオール、ポリオール化合物等）が生成されるが、その親水性基によりアルカリ現像液との親和性が向上し、結果として高解像度化が達成できる。

【0056】即ち、上記高分子化合物をベース樹脂として使用した化学増幅ポジ型レジスト材料は、T-トップ形状になり易い、パターン形状が細る、耐熱性に欠けるという問題が従来のものより極めて少なく、レジスト膜の溶解コントラストを高めることが可能であり、結果的に高感度及び高解像性を有し、かつパターンの寸法制御、パターンの形状コントロールを組成により任意に行うことが可能であり、プロセス適応性にも優れた化学増幅ポジ型レジスト材料となるものである。

【0057】以下、本発明につき更に詳細に説明する。本発明の架橋高分子化合物の製造方法において、その出発原料としては、下記一般式(1)で示される繰り返し単位を有する重量平均分子量が1,000~500,000のアルカリ可溶性高分子化合物を使用する。

【0058】

【化51】

(1)

【0060】また、 $p1$ 、 $p2$ は正数、 $q1$ 、 $q2$ は0又は正数であり、 $0 < p1 / (p1 + q1 + q2 + p2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q1 / (p1 + q1 + q2 + p2) \leq 0.8$ 、 $0 \leq q2 / (p1 + q1 + q2 + p2) \leq 0.8$ 、 $p1 + q1 + q2 + p2 = 1$ を満足する数であるが、 $q1$ と $q2$ が同時に0となることはない。

【0061】より好ましくは、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ の値は下記の通りである。

【0062】

40 【数1】

$$0 < \frac{p1}{p1+q1+p2+q2} \leq 0.4, \text{特に} 0.01 \leq \frac{p1}{p1+q1+p2+q2} \leq 0.2$$

$$0 \leq \frac{q1}{p1+q1+p2+q2} \leq 0.6, \text{特に} 0 \leq \frac{q1}{p1+q1+p2+q2} \leq 0.4$$

$$0 \leq \frac{q2}{p1+q1+p2+q2} \leq 0.6, \text{特に} 0 \leq \frac{q2}{p1+q1+p2+q2} \leq 0.4$$

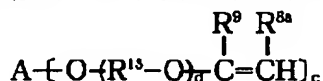
$$0.4 \leq \frac{p2}{p1+q1+p2+q2} < 1, \text{特に} 0.5 \leq \frac{p2}{p1+q1+p2+q2} \leq 0.9$$

$$0 < \frac{q1+q2}{p1+q1+p2+q2} \leq 0.6, \text{特に} 0.1 \leq \frac{q1+q2}{p1+q1+p2+q2} \leq 0.4$$

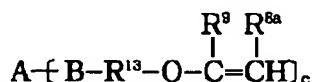
【0063】また、 $q1/(q1+q2)$ は0~1、より好ましくは0.5~1、更に好ましくは0.7~1であることが望ましい。

【0064】本発明の第1方法においては、上記式

(1)の高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子に、その全フェノール性水酸基1モルに対してp1モルの下記一般式(2a)又は(3a)で示されるア

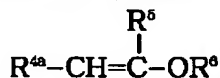


(2a)



(3a)

(式中、 R^{13} は水素原子又は炭素数1~7、好ましくは1~4、更に好ましくは1~2の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^9 は水素原子又は炭素数1~8、好ましくは1~5、更に好ましくは1~3の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示すが、 R^{13} と R^9 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{13} は炭素数1~7の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 R^9 は炭素数1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。 R^{13} は炭素数1~10の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。また、Aはc価の炭素数1~50の脂肪族もしくは



(式中、 R^{13} は水素原子又は炭素数1~7、好ましくは1~5、更に好ましくは1~4の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^9 は水素原子又は炭素数1~8、好ましくは1~6、更に好ましくは1~5の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、 R^{13} は炭素数1~18、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8のヘテロ原子を有していてもよい1価の炭化水素基を示し、 R^{13} と R^9 、 R^{13} と R^9 とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R^{13} は炭素数1~17、好ましくは1~9、更に好ましくは1~7の直鎖状又は分岐状のアルキレン基、 R^{13} と R^9 はそれぞれ炭素数1~18、好ましくは1~10、更に好ましくは1~8の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。)

【0067】ここで、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基としては、先に例示したものを挙げる事ができ、アルキレン基としてはメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、ヘキシレン基、オクチレン基などが挙げられ、これらは分岐状であってもよい。

【0068】 R^9 としては、直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基、フェニル基、p-メチルフェニル基、p-エチルフェニル基、p-メトキシフェニル基等のアルコキシ置換フェニル基等の非置換又は置換アリール基、ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基等や、これらの基に酸素原子を有する、或いは炭素原子に結合する水素原子が水酸基に置換されたり、2個の水素原子が酸素

ルケニルエーテル化合物及び上記全フェノール性水酸基1モルに対してq1モルの下記一般式(4a)で示される化合物を反応させ、下記一般式(5a)又は(5b)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を製造する。

【0065】

【化52】

は脂環式飽和炭化水素基、芳香族炭化水素基又はヘテロ環基を示し、これら基はそれぞれ酸素原子、窒素原子、硫黄原子等のヘテロ原子を介在してもよく、またその炭素原子に結合する水素原子の一部が水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子等によって置換されていてもよい。Bは-CO-O-、-NHCO-O-又は-NHCONH-を示し、cは2~8の整数を示し、dは0又は1~10の整数を示す。)

【0066】

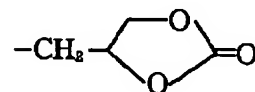
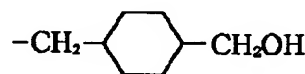
【化53】

(4a)

原子で置換されてカルボニル基を形成する下記式で示されるようなアルキル基等の基を挙げる事ができる。

【0069】

【化54】



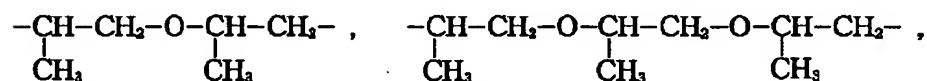
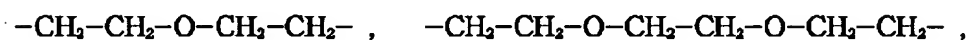
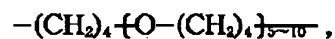
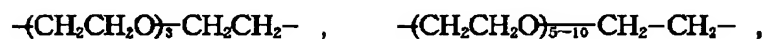
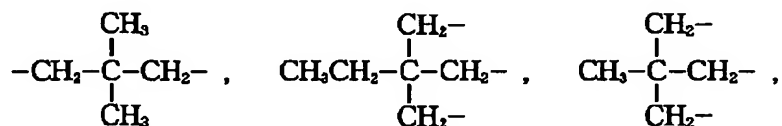
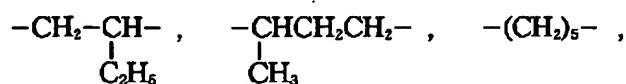
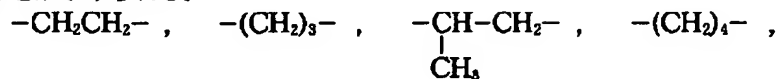
【0070】Aのc価(2~8価)の有機基は、具体的には、炭化水素基として好ましくは炭素数1~50、特に1~40のO、NH、N(CH₃)、S、SO₂等のヘテロ原子が介在してもよい非置換又は水酸基、カルボキシル基、カルボニル基又はフッ素原子置換のアルキレン基、好ましくは炭素数6~50、特に6~40のアリー

レン基、これらアルキレン基とアリーレン基とが結合した基、上記各基の炭素原子に結合した水素原子が脱離したc''価(c''は3~8の整数)の基が挙げられ、更にc価のヘテロ環基、このヘテロ環基と上記炭化水素基とが結合した基などが挙げられる。

【0071】具体的に例示すると、Aとして下記のものが挙げられる。

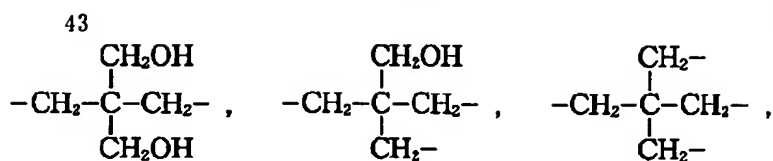
【0072】

【化55】

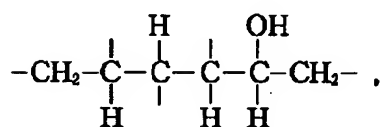
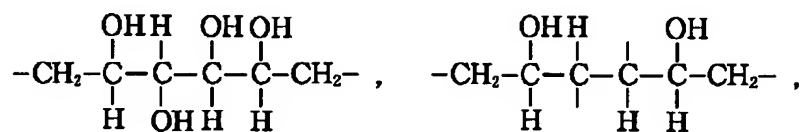


【0073】

【化56】

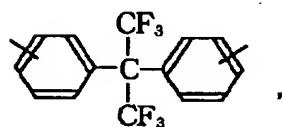
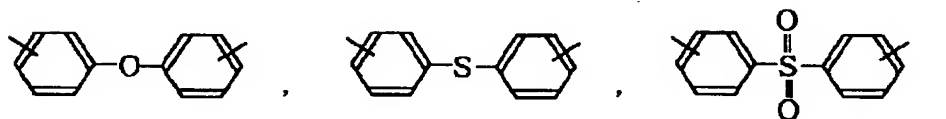
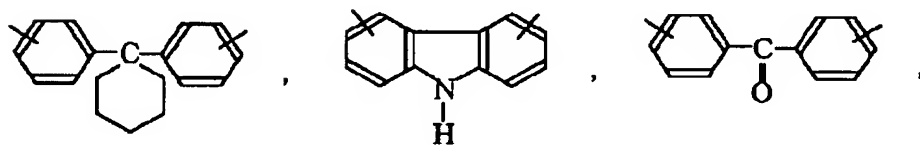
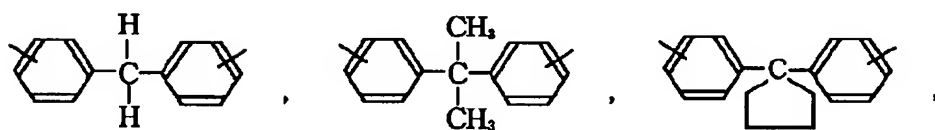
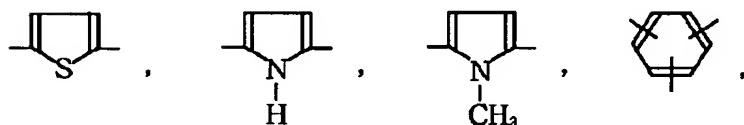


44



【0074】

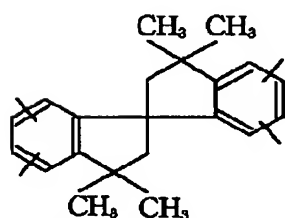
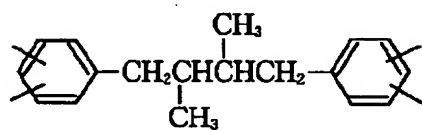
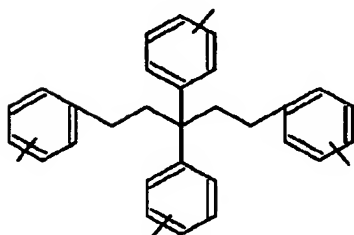
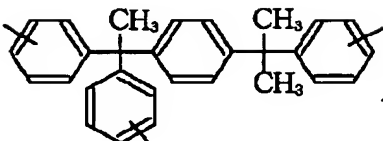
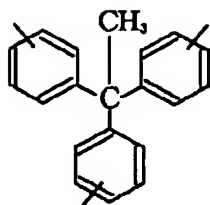
【化57】



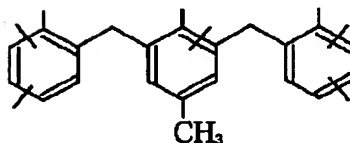
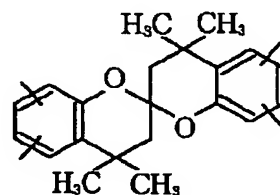
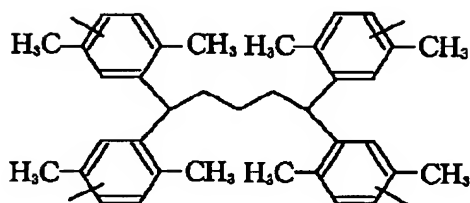
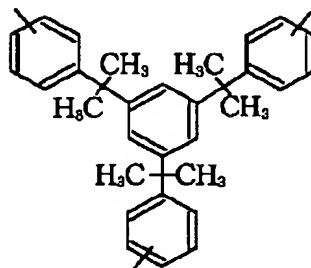
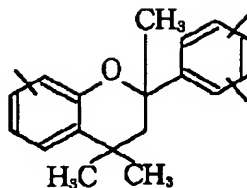
【0075】

【化58】

45



46



【0076】上記一般式(2a)で示される化合物は、例えば、Stephen. C. Lapin, Polymers Paint Colour Journal. 179(4237)、321(1988)に記載されている方法、即ち多価アルコールもしくは多価フェノールとアセチレンとの反応、又は多価アルコールもしくは多価フェノールとハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により合成することができる。

【0077】式(2a)の化合物の具体例として、エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコ

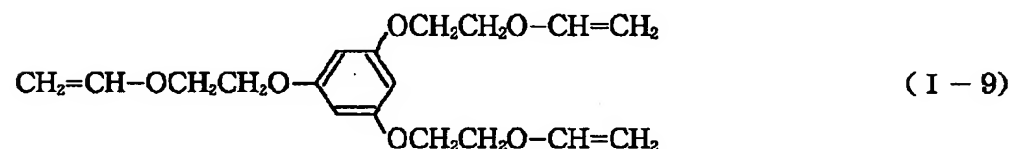
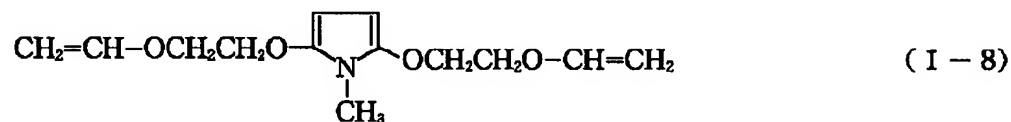
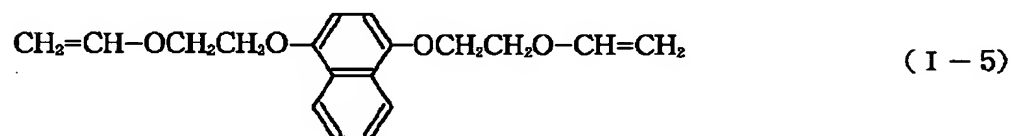
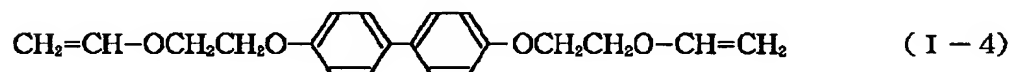
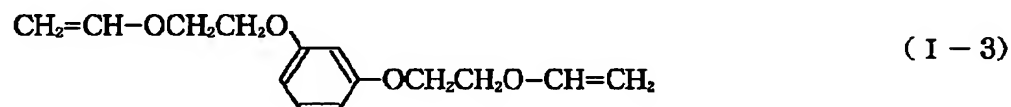
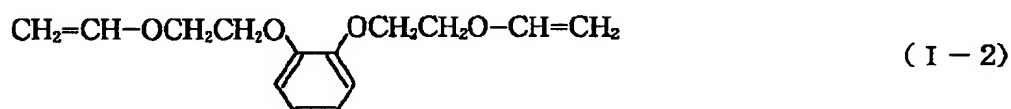
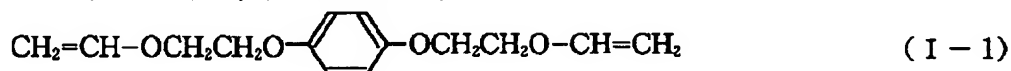
ールジビニルエーテル、1,2-プロパンジオールジビニルエーテル、1,3-プロパンジオールジビニルエーテル、1,3-ブタンジオールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、テトラメチレングリコールジビニルエーテル、ネオペンチルグリコールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、トリメチロールエタントリビニルエーテル、ヘキサジオールジビニルエーテル、1,4-シクロヘキサジオールジビニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ペンタエリスリトールジビニ

ルエーテル、ペンタエリスリトールトリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、ソルビトールテトラビニルエーテル、ソルビトールペンタビニルエーテル、エチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、エチレングリコールジプロピレンビニルエーテル、トリエチレングリコールジエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパントリエチレンビニルエーテル、トリメチロールプロパンジエチレンビニルエーテ

ル、ペンタエリスリトールジエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールトリエチレンビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラエチレンビニルエーテル並びに以下の式 (I-1) ~ (I-31) で示される化合物を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

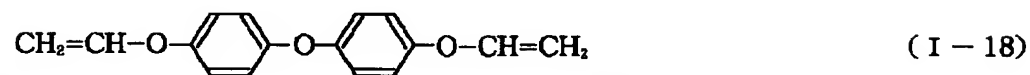
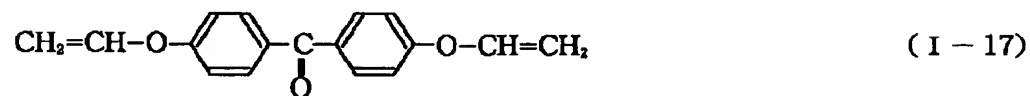
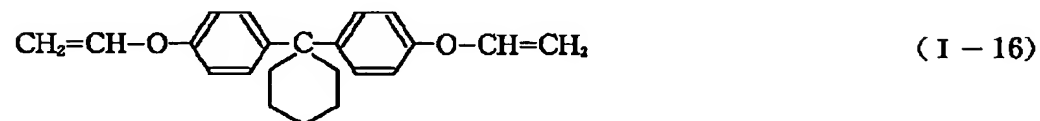
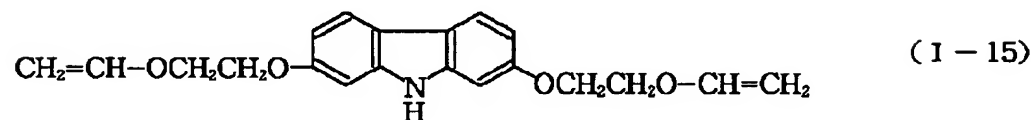
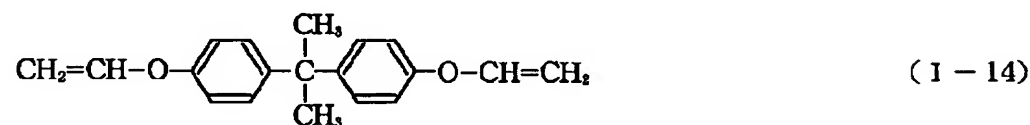
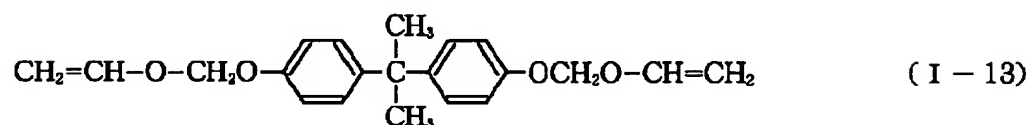
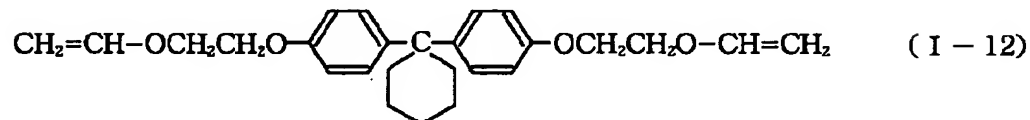
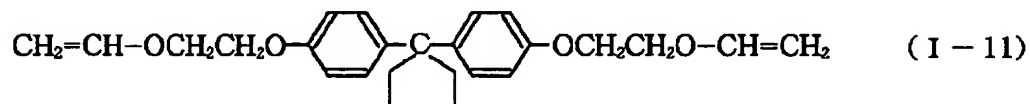
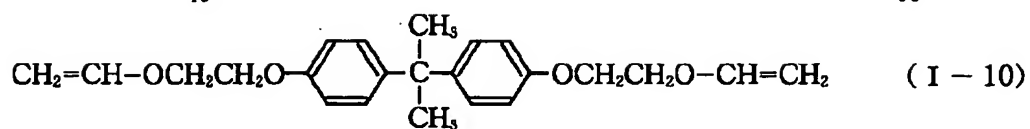
【0078】

【化59】



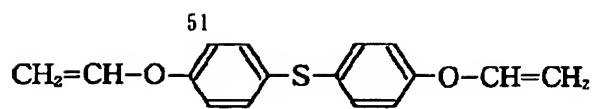
【0079】

【化60】

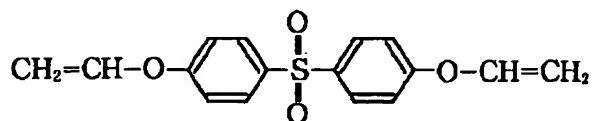


[0 0 8 0]

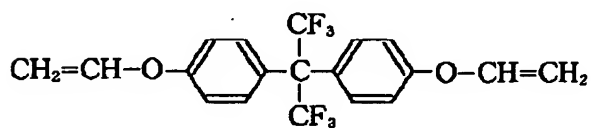
[化 6 1]



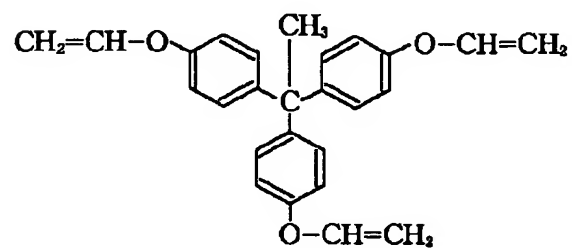
(I - 19)



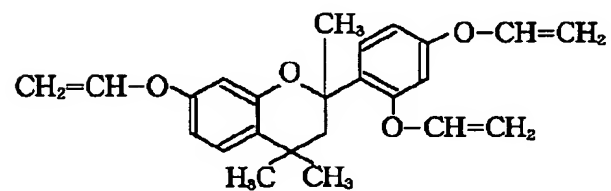
(I - 20)



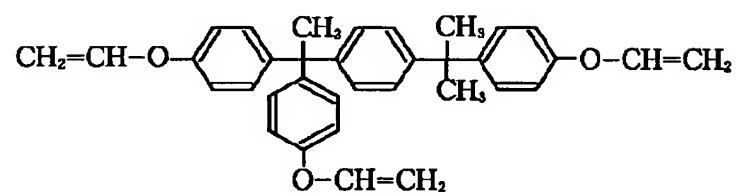
(I - 21)



(I - 22)



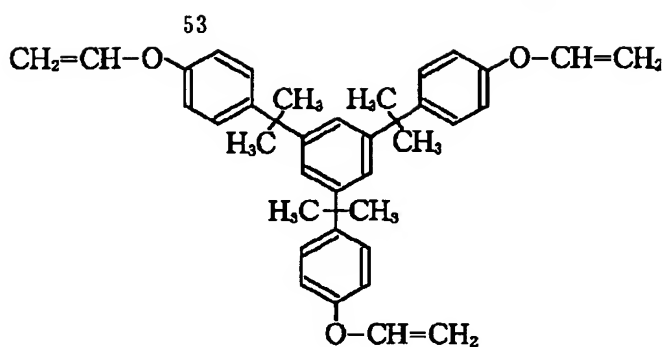
(I - 23)



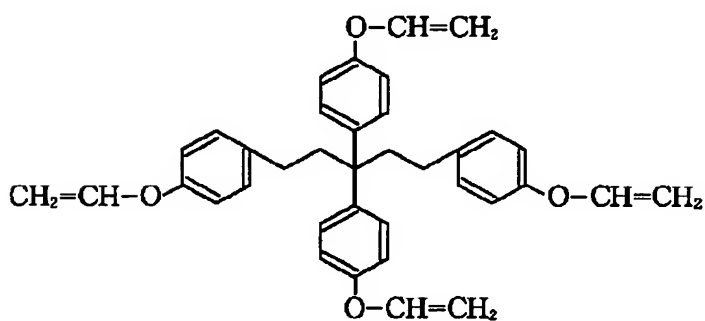
(I - 24)

【 0 0 8 1 】

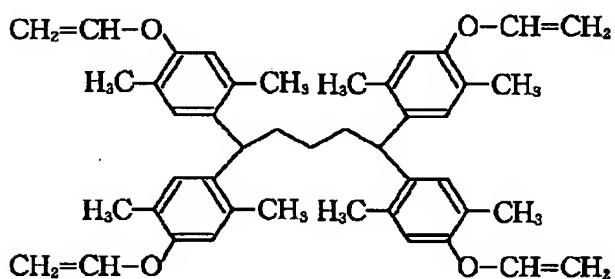
【 化 6 2 】



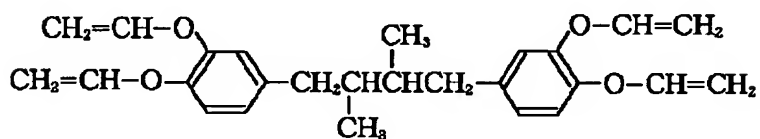
(I - 25)



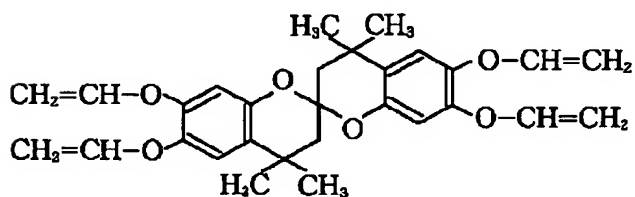
(I - 26)



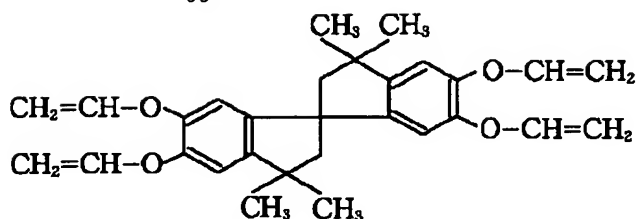
(I - 27)



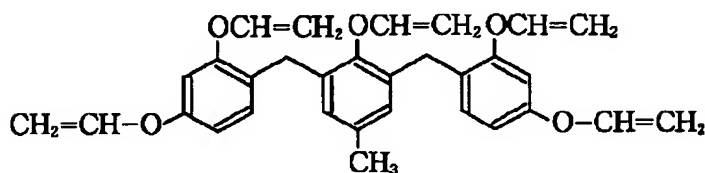
(I - 28)



(I - 29)



(I - 30)



(I - 31)

【0083】一方、Bが-CO-O-の場合の上記一般式(3a)で示される化合物は、多価カルボン酸とハロゲン化アルキルビニルエーテルとの反応により製造することができる。Bが-CO-O-の場合の式(3a)で示される化合物の具体例としては、テレフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジエチレンビニルエーテル、イソフタル酸ジエチレンビニルエーテル、フタル酸ジプロピレンビニルエーテル、テレフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、イソフタル酸ジプロピレンビニルエーテル、マレイン酸ジエチレンビニルエーテル、フマル酸ジエチレンビニルエーテル、イタコン酸ジエチレンビ

ニルエーテル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

【0084】更に、本発明において好適に用いられるアルケニルエーテル基含有化合物としては、下記一般式(I I I)、(I V)又は(V)等で示される活性水素を有するアルケニルエーテル化合物とイソシアナート基を有する化合物との反応により合成されるアルケニルエーテル基含有化合物を挙げることができる。

【0085】

【化64】



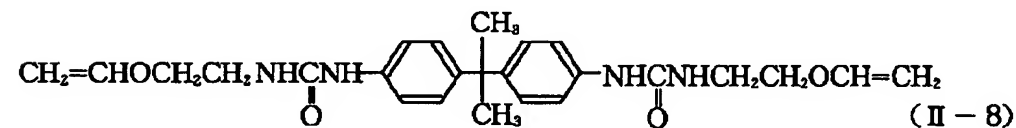
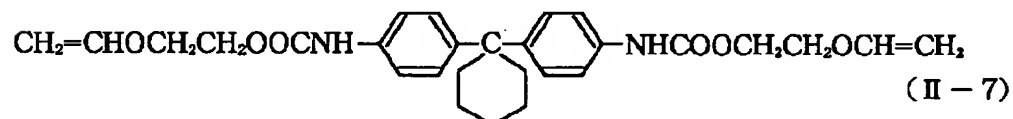
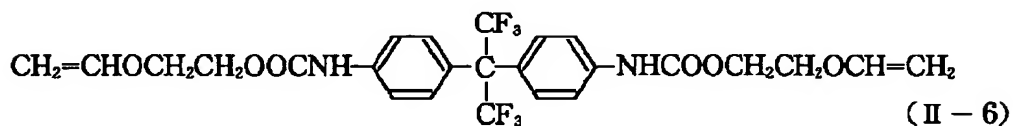
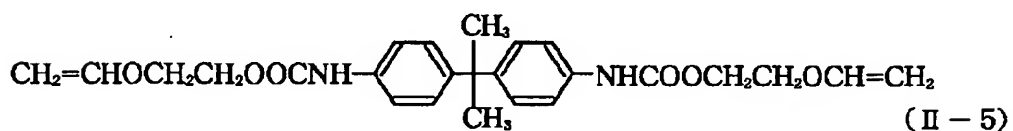
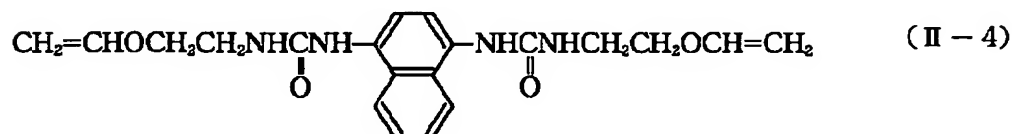
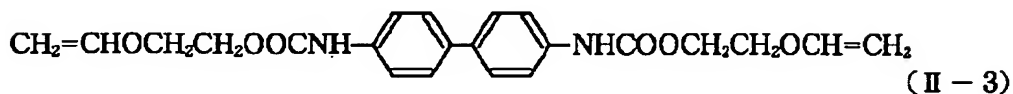
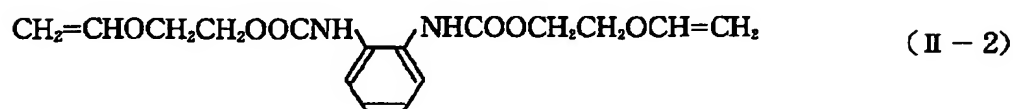
(R^{8a}、R⁹、R¹³は上記と同様の意味を示す。)

【0086】Bが-NHCO-O-又は-NHCONH-の場合の上記一般式(3a)で示されるイソシアナート基を有する化合物としては、例えば架橋剤ハンドブック(大成社刊、1981年発行)に記載の化合物を用いることができる。具体的には、トリフェニルメタントリイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、2,4-トリレンジイソシアナートの二量体、ナフタレン-1,5-ジイソシアナート、o-トリレンジイソシアナート、ポリメチレンポリフェニルイソシアナート、ヘキサメチレンジイソシアナート等のポリイソシアナート型、トリレンジイソシア

ナートとトリメチロールプロパンの付加体、ヘキサメチレンジイソシアナートと水との付加体、キシレンジイソシアナートとトリメチロールプロパンとの付加体等のポリイソシアナートアダクト型等を挙げることができる。上記イソシアナート基含有化合物と活性水素含有アルケニルエーテル化合物とを反応させることにより末端にアルケニルエーテル基を持つ種々の化合物ができる。このような化合物として以下の式(I I I-1)~(I I I-1)で示されるものを挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

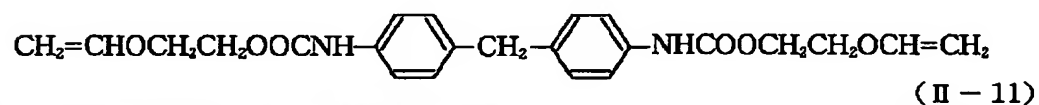
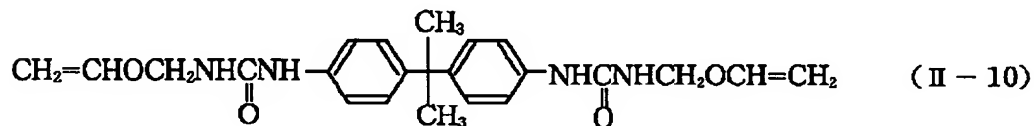
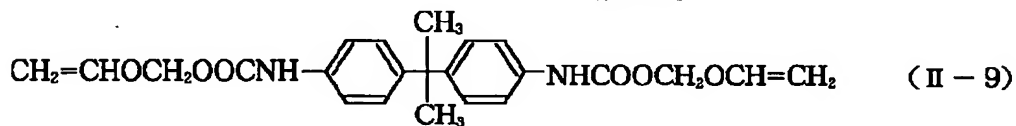
【0087】

【化65】



【0088】

【化66】



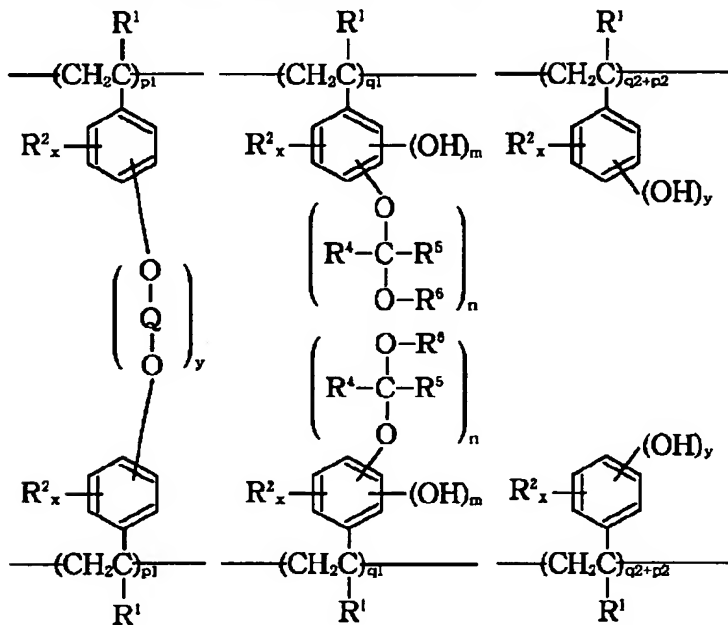
【0089】上記第1方法においては、重量平均分子量 50 が1, 000~500, 000であり、好ましくは分子

量分布が 1. 0 ~ 1. 5 の一般式 (1) で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子をその全水酸基の 1 モルに対して p 1 モルの一般式 (2 a)、(3 a) で示されるアルケニルエーテル化合物及び q 1 モルの一般式 (4 a) で示される化合物を反応させて、例え

ば下記一般式 (5 a) 又は (5 b) で示される高分子化合物を得ることができる。

[0 0 9 0]

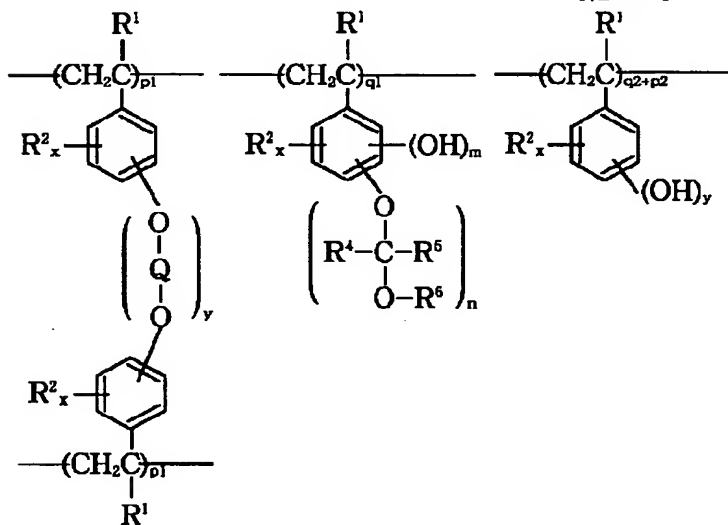
[化 6 7]



(5 a)

[0 0 9 1]

[化 6 8]



(5 b)

(式中、R¹、R²は上記と同様の意味を示す。R⁴は水素原子又は炭素数 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 6、更に好ましくは 1 ~ 5 の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R⁵、R⁶は上記と同様の意味を示すが、R⁴と R⁵、R⁴と R⁶、R⁵と R⁶とは環を形成してもよく、環を形成する場合には R⁴、R⁵、R⁶はそれぞれ炭素数 1 ~ 18、好ましくは 1 ~ 10、更に好ましくは 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキレン基を示す。また、Qは下記式 (i) 又は (ii) を示し、R⁷は水素原子又は炭素数 1 ~ 8、好ましくは 1 ~ 5、更に好ましくは 1 ~ 3

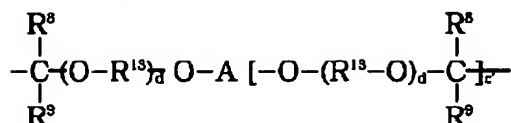
の直鎖状、分岐状又は環状のアルキル基を示し、R⁹は上記と同様の意味を示すが、R⁸と R⁹は環を形成してもよく、環を形成する場合、R⁸、R⁹はそれぞれ炭素数 1 ~ 8 の直鎖状又は分岐状のアルキル基である。c' は 1 ~ 7 の整数であり、R¹³、A、B、d は上記と同様の意味を示す。x、y は上記と同様の意味を示し、m は 0 又は正の整数、n は正の整数で、m + n = y である。p 1、p 2、q 1、q 2 は上記と同様の意味を示す。)

[0 0 9 2]

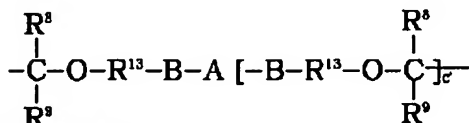
[化 6 9]

61

62

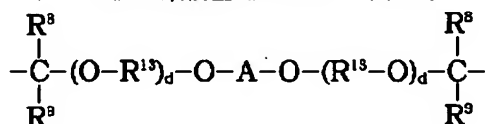


(i)

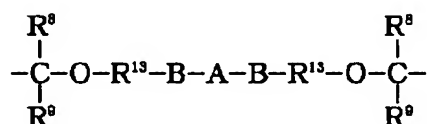


(i i)

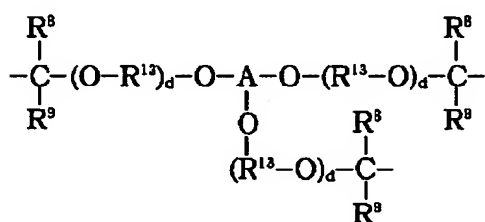
【0093】架橋基は、上記式 (i)、(i i) の c' 10
の値から明らかなように、2価に限られず、3価～8価
の基でもよい。例えば、2価の架橋基としては、下記式
(i')、(i i')、3価の架橋基としては、下記式



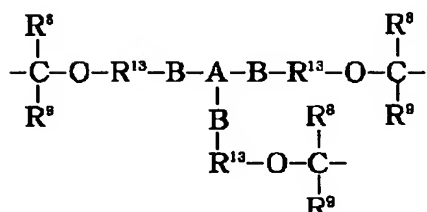
(i')



(i i')



(i'')



(i i'')

【0095】反応溶媒としては、ジメチルホルムアミ
ド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸
エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも
2種以上混合して使用してもかまわない。

【0096】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフル
オロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタ
ンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩
等が好ましく、その使用量は反応する一般式 (1) で示
される高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子を
その全水酸基の1モルに対して0.1～10モル%である
ことが好ましい。

【0097】反応温度としては-20～100℃、好ま

(i'')、(i i'') で示されるものが挙げられる。

【0094】

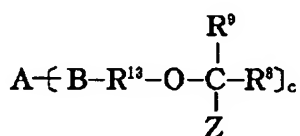
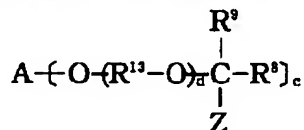
【化70】

しくは0～60℃であり、反応時間としては0.2～1
00時間、好ましくは0.5～20時間である。

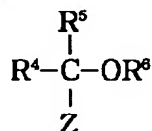
【0098】上記反応を単離せずに一括して行う場合、
一般式 (2 a) 又は (3 a) で示されるアルケニルエー
テル化合物と一般式 (4 a) で示される化合物の添加す
る順序は特に限定しないが、初めに一般式 (4 a) で示
される化合物を添加し、反応が十分進行した後一般式
(2 a) 又は (3 a) で示されるアルケニルエーテル化
合物を添加するのが好ましい。例えば一般式 (2 a) 又
は (3 a) で示されるアルケニルエーテル化合物と一般
式 (4 a) で示される化合物を同時に添加したり、一般
式 (2 a) 又は (3 a) で示されるアルケニルエーテル

化合物を先に添加した場合には、一般式 (2 a) 又は (3 a) で示されるアルケニルエーテル化合物の反応点の一部が反応系中の水分により加水分解され、生成した高分子化合物の構造が複雑化し、物性の制御が困難となる場合がある。

【0099】また、本発明の第2方法は、上記一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子に、その全フェノ



(式中、R⁸、R⁹、R¹³、A、B、c、dはそれぞれ上記と同様の意味を示し、Zはハロゲン原子 (Cl、Br又はI) を示す。)



(式中、R⁴、R⁵、R⁶、Zはそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0102】なお、上記式 (2 b)、(3 b) の化合物や式 (4 b) の化合物は、上記式 (2 a)、(3 a) の化合物や式 (4 a) の化合物に塩化水素、臭化水素又はヨウ化水素を反応させることにより得ることができる。

【0103】上記第2方法は、重量平均分子量が1,000~500,000であり、好ましくは分子量分布が1.0~1.5の一般式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子をその全水酸基の1モルに対してp1モルの一般式 (2 b) 又は (3 b) で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物及びq1モルの一般式 (4 b) で示される化合物を反応させて、例えば上記式 (5 a)、(5 b) で示される高分子化合物を得ることができるが、式 (2 b)、(3 b) の化合物と式 (4 b) の化合物の反応順序は上記第1方法と同様である。

【0104】上記製造方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチル

ール性水酸基1モルに対してp1モルの下記一般式 (2 b) 又は (3 b) で示されるハロゲン化アルキルエーテル化合物及び上記フェノール性水酸基1モルに対してq1モルの下記一般式 (4 b) で示される化合物を反応させて、上記一般式 (5 a) 又は (5 b) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得るものである。

【0100】

【化71】

(2 b)

(3 b)

【0101】

【化72】

20

(4 b)

アセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0105】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は反応する一般式 (1) で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の水素原子をその全水酸基の1モルに対して (p1+q1) モル%以上であることが好ましい。

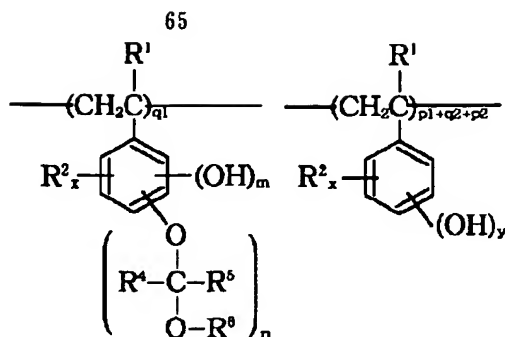
【0106】反応温度としては-50~100℃、好ましくは0~60℃であり、反応時間としては0.5~100時間、好ましくは1~20時間である。

【0107】なお、式 (1) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物に式 (4 a) 又は (4 b) の化合物を反応させて、下記式 (10) で示される化合物を得た後、これを単離し、次いで式 (2 a)、(3 a) 或いは (2 b)、(3 b) で示される化合物を用いて架橋を行うようにしてもよい。

【0108】

【化73】

40



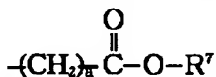
(10)

【0109】上記第1又は第2方法により得られた式 (5 a)、(5 b) で示されるような高分子化合物に、必要に応じて元の一般式 (1) で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対してq 2モルの二炭酸ジアルキル化合物、アルコキシカルボニルアルキルハライド等を反応させて一般式 (7) で示される酸不安定基を導入したり、tert-アルキルハライド、トリアルキルシリルハライド、ケトアルキル化合物等を反応さ

10 せて、q 2モルの上記-CR⁴R⁵OR⁶とは異なる酸不安定基 (式 (7) の基、tert-アルキル基、トリアルキルシリル基、ケトアルキル基等) を導入して、下記一般式 (6 c) 又は (6 d) で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることもできる。

【0110】

【化74】



(式中、R⁷は水素原子又は炭素数4~12、好ましくは4~8、更に好ましくは4~6の3級アルキル基、aは0~6の整数を示す。)

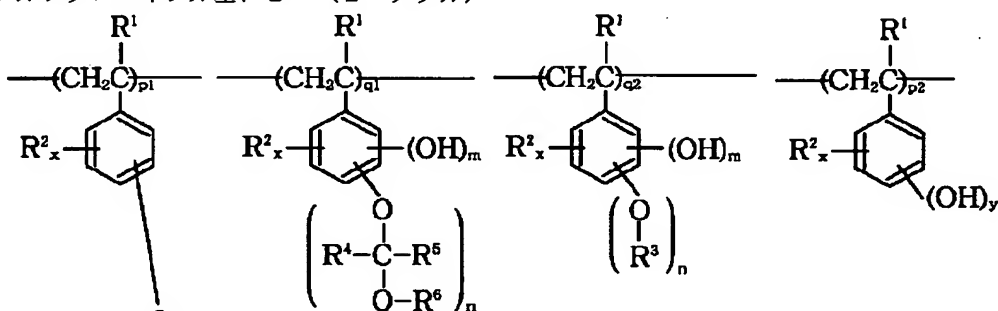
【0111】なお、R⁷としては、tert-ブチル基、1-メチルシクロヘキシル基、2-(2-メチル

(7)

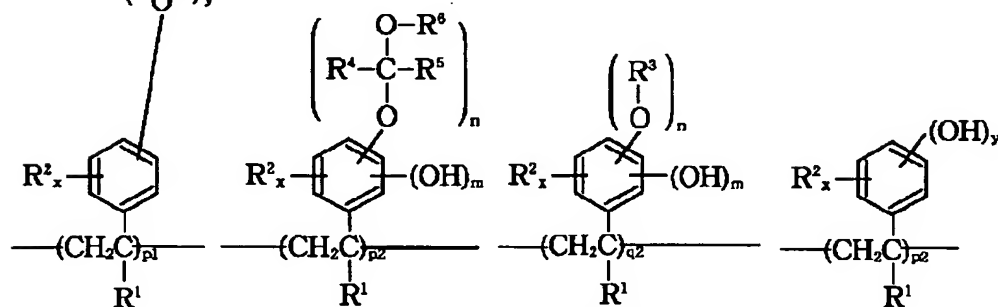
20 アダマンチル基、tert-アミル基等を挙げることができる。

【0112】

【化75】



(6 c)



【化76】

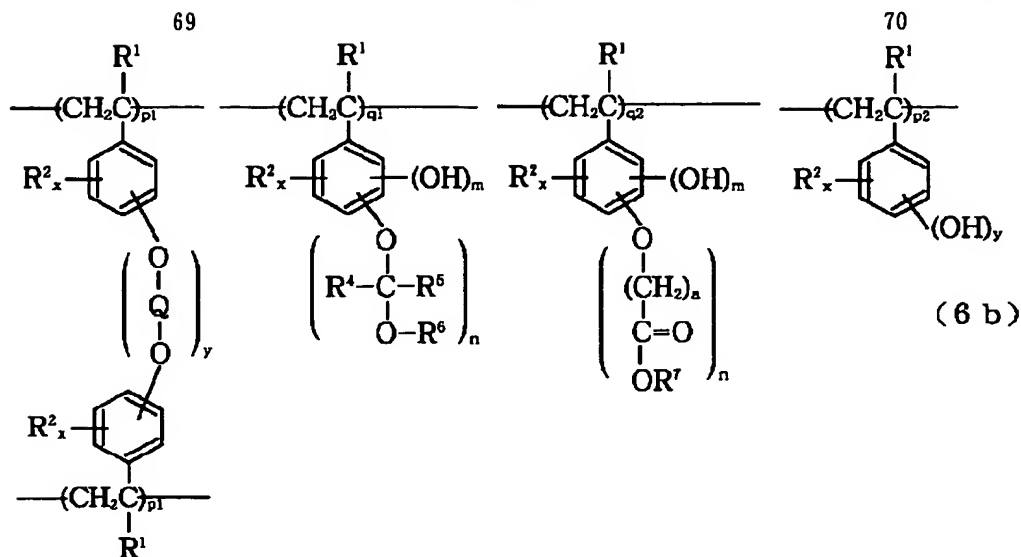
【0113】



20 【化 7 7】



【化 7 8】



(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 Q 、 x 、 y 、 m 、 n 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0117】上記式(7)の酸不安定基の導入方法は、溶媒中において塩基の存在下で行うことが好ましい。

【0118】反応溶媒としては、アセトニトリル、アセトン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、ジメチルスルホキシド等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0119】塩基としては、トリエチルアミン、ピリジン、イミダゾール、ジイソプロピルアミン、炭酸カリウム等が好ましく、その使用量は元の一般式(1)で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対して $q2$ モル%以上であることが好ましい。

【0120】反応温度としては $0 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 60^\circ\text{C}$ である。反応時間としては $0.2 \sim 100$ 時間、好ましくは $1 \sim 10$ 時間である。

【0121】二炭酸ジアルキル化合物としては二炭酸ジ-tert-ブチル、二炭酸ジ-tert-アミル等が挙げられ、アルコキシカルボニルアルキルハライドとしてはtert-ブトキシカルボニルメチルクロライド、tert-アミロキシカルボニルメチルクロライド、tert-ブトキシカルボニルメチルプロマイド、tert-ブトキシカルボニルエチルクロライド等が挙げられ、トリアルキルシリルハライドとしてはトリメチルシリルクロライド、トリエチルシリルクロライド、ジメチル-tert-ブチルシリルクロライド等が挙げられる。

【0122】また、上記第1又は第2方法により得られた一般式(5a)、(5b)で示される高分子化合物に、必要に応じて元の一般式(1)で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対して $q2$ モルの

tert-アルキル化剤、ケトアルキル化合物を反応させてtert-アルキル化又はケトアルキル化することができる。

【0123】上記方法は、溶媒中において酸の存在下で行うことが好ましい。反応溶媒としては、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、テトラヒドロフラン、酢酸エチル等の非プロトン性極性溶媒が好ましく、単独でも2種以上混合して使用してもかまわない。

【0124】触媒の酸としては、塩酸、硫酸、トリフルオロメタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸ピリジニウム塩等が好ましく、その使用量は元の一般式(1)で示される高分子化合物のフェノール性水酸基の1モルに対して $0.1 \sim 10$ モル%であることが好ましい。

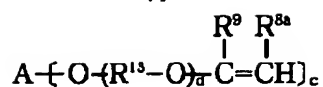
【0125】反応温度としては $-20 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 60^\circ\text{C}$ であり、反応時間としては $0.2 \sim 100$ 時間、好ましくは $0.5 \sim 20$ 時間である。

【0126】tert-アルキル化剤としてはisobuten、2-メチル-1-ブテン、2-メチル-2-ブテン等が挙げられ、ケトアルキル化合物としては α -アンジェリカラクトン、2-シクロヘキセン-1-オン、5,6-ジヒドロ-2H-ピラン-2-オン等が挙げられる。

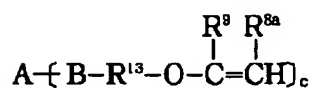
【0127】本発明の第3方法は、上記式(1)の繰り返し単位を有する高分子化合物のフェノール性水酸基の一部の水素原子を、その全フェノール性水酸基1モルに対して $p1$ モルの上記式(2a)、(3a)又は(2b)、(3b)で示されるアルケニルエーテル化合物又はハロゲン化アルキルエーテル化合物を反応させて、下記一般式(8a)又は(8b)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得るものである。

【0128】

【化79】



(2 a)

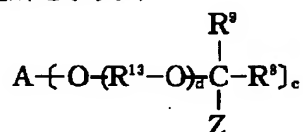


(3 a)

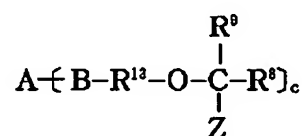
(式中、 R^{8a} 、 R^9 、 R^{13} 、 A 、 B 、 c 、 d はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【 0 1 2 9 】

【 化 8 0 】



(2 b)

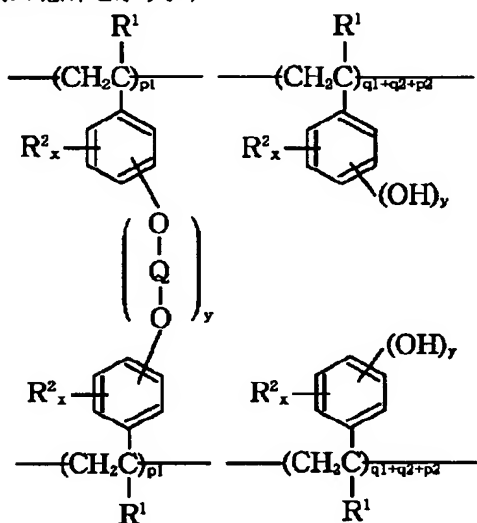


(3 b)

(式中、 R^8 、 R^9 、 R^{13} 、 A 、 B 、 Z 、 c 、 d はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【 0 1 3 0 】

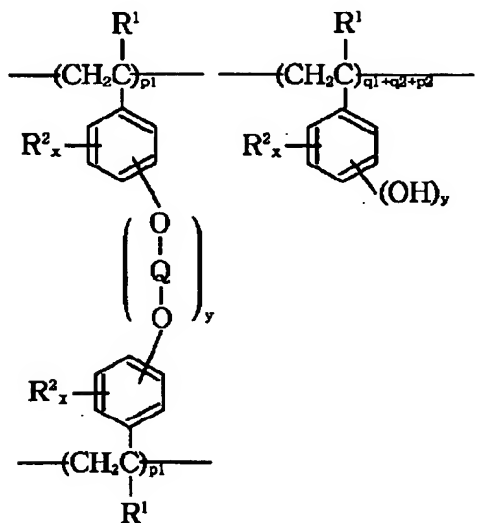
【 化 8 1 】



(8 a)

【 0 1 3 1 】

【 化 8 2 】

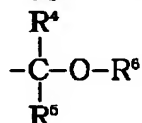


(8 b)

(式中、 R^1 、 R^2 、 Q 、 x 、 y 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

【0132】なお、この反応条件は上記した第1、第2方法と同様にすることができる。

【0133】また、この式(8a)、(8b)の化合物に、上記式(1)の高分子化合物のフェノール性水酸基1モルに対して $q1$ モルの上記式(4a)、(4b)の化合物を反応させて、 $q1$ モルの下記一般式(9)で示される基を導入し、上記式(6a)、(6b)の高分子化合物を製造したり、更には、式(8a)、(8b)の



(式中、 R^4 、 R^5 、 R^6 はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

化合物に、上記式(1)の高分子化合物のフェノール性水酸基1モルに対して $q2$ モルの上記一般式(7)で示される基、*tert*-アルキル基、トリアルキルシリル基又はケトアルキル基を導入して、下記一般式(5c)又は(5d)で示される繰り返し単位を有する高分子化合物を得ることもできる。この場合、これら酸不安定基の導入は先に述べた方法によって行うことができる。

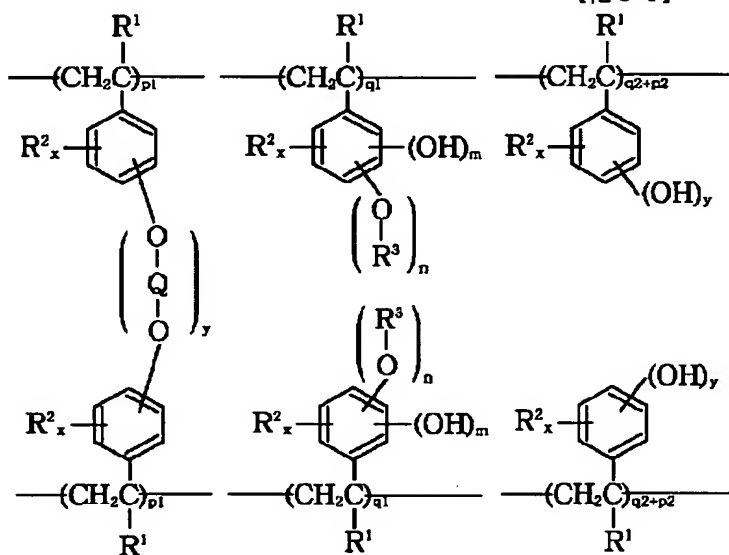
【0134】

【化83】

(9)

【0135】

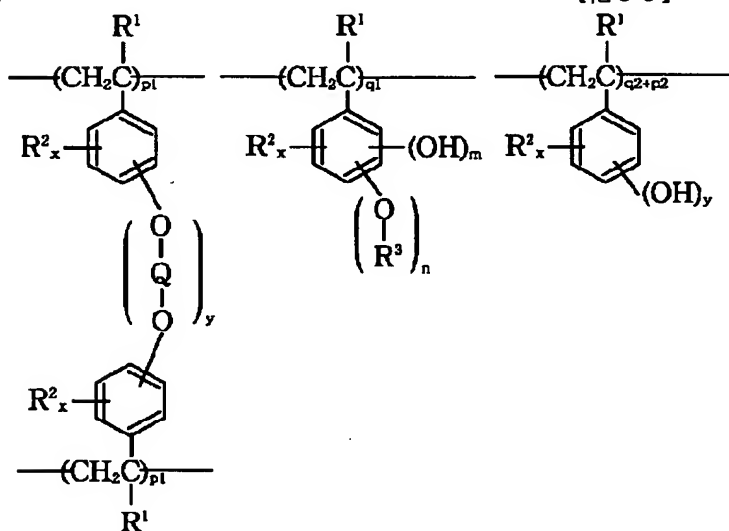
【化84】



(5c)

【0136】

【化85】



(5d)

(式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 Q 、 x 、 y 、 m 、 n 、 $p1$ 、 $p2$ 、 $q1$ 、 $q2$ はそれぞれ上記と同様の意味を示す。)

す。)

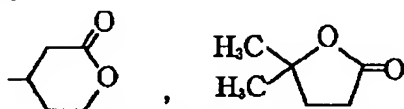
50 【0137】この場合、式(9)の基を $q1$ モル導入

し、かつ式(7)の基、tert-アルキル基、トリアルキルシリル基又はケトアルキル基をq2モル導入することにより、上記式(6c)又は(6d)の高分子化合物を得ることができる。

【0138】なお、上記式(9)で示される酸不安定基として、具体的には、例えば1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、1-n-プロポキシエチル基、1-iso-プロポキシエチル基、1-n-ブトキシエチル基、1-iso-ブトキシエチル基、1-sec-ブトキシエチル基、1-tert-ブトキシエチル基、1-tert-アミロキシエチル基、1-エトキシ-n-プロピル基、1-シクロヘキシロキシエチル基、メトキシプロピル基、エトキシプロピル基、1-メトキシ-1-メチル-エチル基、1-エトキシ-1-メチル-エチル基等の直鎖状もしくは分岐状アセタール基、テトラヒドロフランル基、テトラヒドロピラニル基等の環状アセタール基などが挙げられ、好ましくはエトキシエチル基、ブトキシエチル基、エトキシプロピル基が挙げられる。一方、上記式(7)の酸不安定基として、例えばtert-ブトキシカルボニル基、tert-ブトキシカルボニルメチル基、tert-アミロキシカルボニル基、tert-アミロキシカルボニルメチル基等が挙げられる。また、上記tert-アルキル基としては、tert-ブチル基、tert-アミル基、1-メチルシクロヘキシル基等が挙げられる。上記トリアルキルシリル基としては、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、ジメチル-tert-ブチルシリル基等の各アルキル基の炭素数が1~6のものが挙げられる。上記ケトアルキル基としては、3-オキソシクロヘキシル基、下記式で示される基等が挙げられる。

【0139】

【化86】



【0140】本発明に係る高分子化合物は、化学増幅ボジ型レジスト材料のベース樹脂として有用であり、上述したようにそのフェノール性水酸基の水素原子の一部が酸不安定基及び上記架橋基で置換されているものであるが、より好ましくは、式(1)の化合物のフェノール性水酸基の水素原子全体に対して酸不安定基と架橋基との合計が平均0モル%を超え80モル%以下、特に2~50モル%であることが好ましい。

【0141】この場合、上記架橋基の割合は平均0モル%を超え、80モル%以下、特に1~20モル%が好ましい。0モル%となると、アルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、架橋基の長所を引き出すことができなくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えると、架橋しすぎてゲル化し、アルカリに対して溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に膜厚変化や膜内応

力又は気泡の発生を引き起こしたり、親水基が少なくなるために基板との密着性に劣る場合がある。

【0142】また、酸不安定基の割合は、平均0モル%を超え、80モル%以下、特に10~50モル%が好ましい。0モル%になるとアルカリ溶解速度のコントラストが小さくなり、解像度が悪くなる。一方、80モル%を超えるとアルカリに対する溶解性がなくなったり、アルカリ現像の際に現像液との親和性が低くなり、解像性が劣る場合がある。

10 【0143】なお、架橋基及び酸不安定基はその値を上記範囲内で適宜選定することによりパターン寸法制御、パターンの形状コントロールを任意に行うことができる。本発明の高分子化合物において、架橋基及び酸不安定基の含有量は、レジスト膜の溶解速度のコントラストに影響し、パターン寸法制御、パターン形状等のレジスト材料の特性にかかわるものである。

【0144】

【発明の効果】本発明によれば、化学増幅ボジ型レジスト材料のベース樹脂として有用な架橋基を有する高分子化合物をその架橋基導入量、更には酸不安定基の導入量を容易に制御して簡単かつ確実に合成することができる。

【0145】

【実施例】以下、実施例及び比較例並びに参考例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記例に制限されるものではない。

【0146】〔実施例1〕2Lのフラスコにポリヒドロキシシスチレン100gをジメチルホルムアミド1,000mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル30g、トリエチレングリコールジビニルエーテル2gを添加した。1時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、¹H-NMRからポリヒドロキシシスチレンの水酸基の水素原子が27%エトキシエチル化され、3%が架橋されたことが確認された(Polym. 1)。

40 【0147】〔実施例2〕2Lのフラスコにポリヒドロキシシスチレン100gをジメチルホルムアミド1,000mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル30g、1,4-ジ(ビニルエーテル)シクロヘキサン2gを添加した。1時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、¹H-NMRからポリヒドロキシシスチレンの水酸基の水素原子が27%エトキ

シエチル化され、3%が架橋されたことが確認された。

【0148】更に、得られた部分架橋化されたエトキシエトキシ化ポリヒドロキシルスチレン50gをピリジン500mlに溶解させ、45℃で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル7gを添加した。1時間反応させた後、水3Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン50mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは下記示性式(Poly. 2)で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシルスチレンの水酸基の水素原子のエトキシエチル化率は27%、水酸基の水素原子のtert-ブトキシカルボニル化率は8%であった。

【0149】〔実施例3〕2Lのフラスコにポリヒドロキシルスチレン50gをジメチルホルムアミド500mlに溶解させ、触媒量のp-トルエンスルホン酸を添加した後、20℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル27g、1,4-ジ(ビニルエーテル)シクロヘキサン3gを添加した。1時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和し、水10Lに中和反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン500mlに溶解させ、水10Lに滴下し、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは、¹H-NMRからポリヒドロキシルスチレンの水酸基の水素原子が24%エトキシエチル化され、10%が架橋されたことが確認された(Poly. 3)。

【0150】〔実施例4~7〕実施例1~3と同様な方法により下記示性式(Poly. 4~7)で示されるポリマーを得た。

【0151】〔実施例8〕2Lのフラスコにポリヒドロキシルスチレン100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃で攪拌しながらエチル1-プロペニルエーテル28.2gを添加し、3時間反応させた。次いで、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル3.8gを添加し、0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し、6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは下記示性式(Poly. 8)で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシルスチレンの水酸基の水素原子が26%エトキシプロポキシ化され、5.5%が架橋されたことが確認された。

【0152】〔実施例9〕2Lのフラスコにポリヒドロキシルスチレン100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃で攪拌しながらエチル1-プロペニルエーテル20.0gを添加し、3時間反応させた後、1,4-ブタ

ンジオールジビニルエーテル3.8gを添加した。0.5時間反応させた後に、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水と少量のアセトンを使用し、6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。

【0153】更に、得られた部分架橋化されたエトキシプロポキシ化ポリヒドロキシルスチレン50gをピリジン300gに溶解させ、40℃で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル4.5gを添加した。1時間反応させた後、水10Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、アセトン200mlに溶解させ、水2Lに滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは下記示性式(Poly. 9)で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシルスチレンの水酸基の水素原子が21%エトキシプロポキシ化され、5%がtert-ブトキシカルボニル化され、5.5%が架橋されたことが確認された。

【0154】〔実施例10〕2Lのフラスコにポリヒドロキシルスチレン100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル24.0gを添加し、1時間反応させた。次いで、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル3.8gを添加し、0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水で6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。得られたポリマーは下記示性式(Poly. 10)で示される構造を有し、¹H-NMRからポリヒドロキシルスチレンの水酸基の水素原子が31%エトキシエチル化され、5.5%が架橋されたことが確認された。

【0155】〔実施例11〕2Lのフラスコにポリヒドロキシルスチレン100gをテトラヒドロフラン900gに溶解させ、メタンスルホン酸3.9gを添加した後、30℃で攪拌しながらエチルビニルエーテル16.4gを添加し、1時間反応させた。1,4-ブタンジオールジビニルエーテル3.8gを添加し、0.5時間反応させた後、濃アンモニア水により中和した。この反応液を酢酸エチルに溶媒交換し、純水で6回分液精製した後、アセトンに溶媒交換し、20Lの純水に滴下したところ、白色固体が得られた。これを濾過後、純水で2回洗浄、濾過後、真空乾燥した。

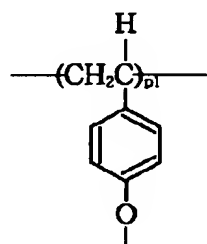
【0156】更に、得られた部分架橋化されたエトキシエトキシ化ポリヒドロキシルスチレン50gをピリジン300gに溶解させ、40℃で攪拌しながら二炭酸ジtert-ブチル4.5gを添加した。1時間反応させた後、水10Lに反応液を滴下したところ、白色固体が得

られた。これを濾過後、アセトン 200 ml に溶解させ、水 2 L に滴下し、濾過後、真空乾燥させ、ポリマーを得た。得られたポリマーは下記示性式 (Polym. 11) で示される構造を有し、¹H-NMR からポリヒドロキシスチレンの水酸基の水素原子が 18.0% エトキシエトキシ化され、5% が tert-ブトキシカルボニル化され、5.5% が架橋されたことが確認された。

【0157】〔実施例 12〕エチルビニルエーテルを用いないこと以外は実施例 11 と同様の方法により下記示性式 (Polym. 12) で示されるポリマーを得た。

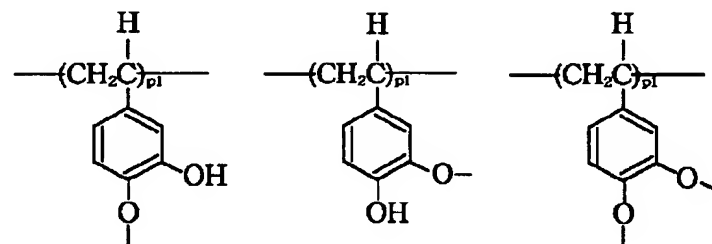
【0158】〔実施例 13〕ポリ(3,4-ジヒドロキシスチレン) とアルケニルエーテル化合物 (I-22) を用いて実施例 11 と同様の方法により下記示性式 (P

U₁



(Polym.1~12)

U₂



【0162】

【化 88】

olym. 13) で示されるポリマーを得た。

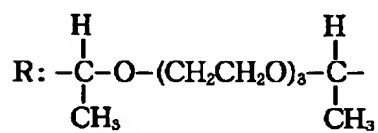
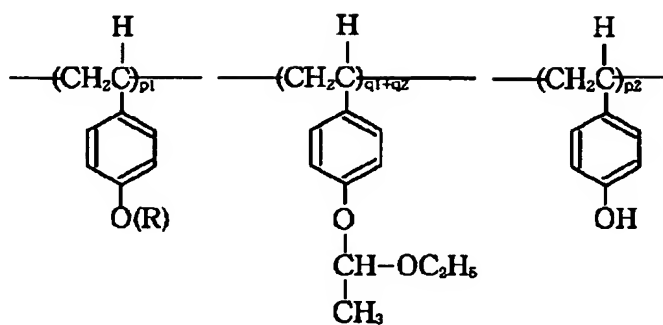
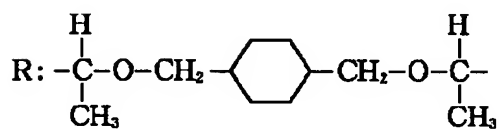
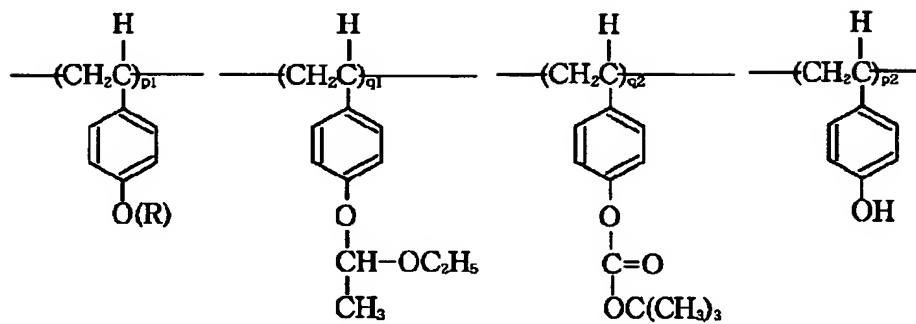
【0159】〔実施例 14〕アルケニルエーテル化合物 (I1-1) を用いて実施例 9 と同様の方法により下記示性式 (Polym. 14) で示されるポリマーを得た。

【0160】得られたポリマーの構造は下記示性式の通りであり、それぞれの置換率は表 1 に示す通りであった。なお、下記式において、R は下記単位 U₁ 又は U₂ を分子間又は分子内架橋している架橋基を示し、(R) は架橋基 R が結合している状態を示す。

【0161】

【化 87】

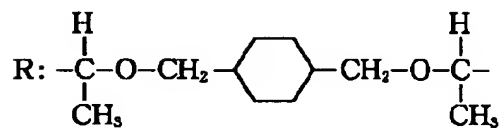
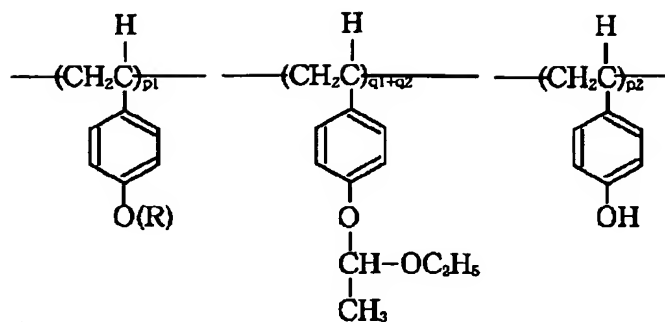
81

Polym.1Polym.2

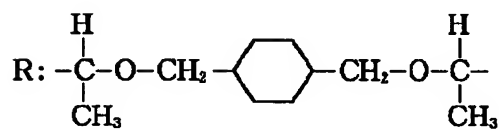
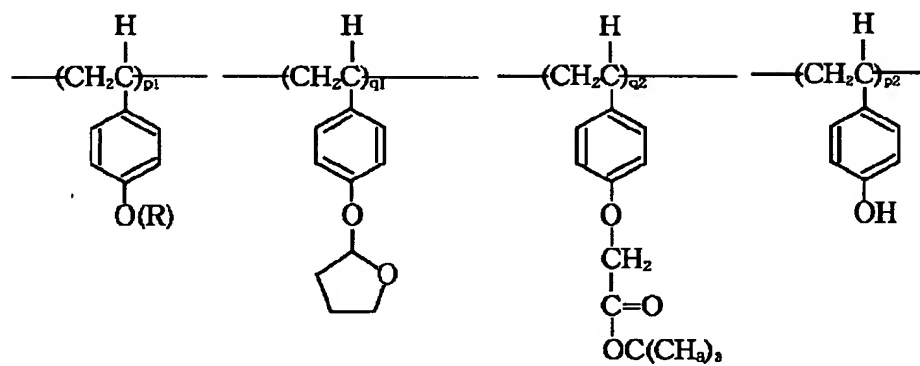
[0 1 6 3]

[化 8 9]

83
Polym.3

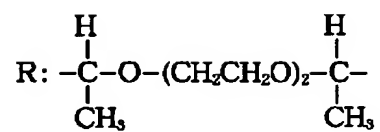
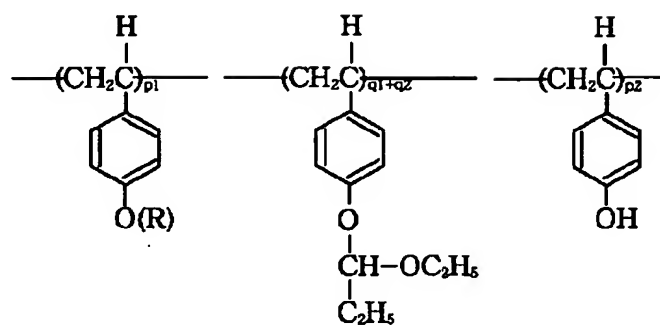
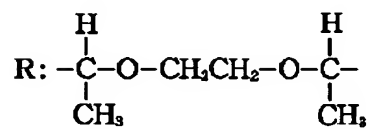
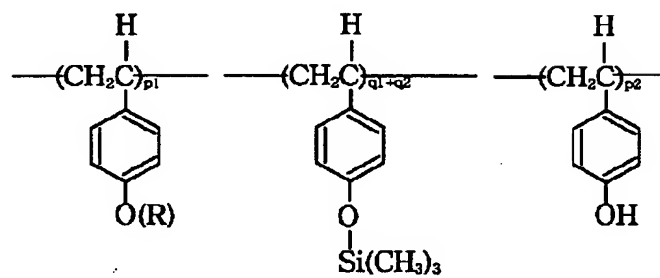


Polym.4



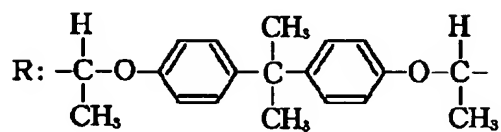
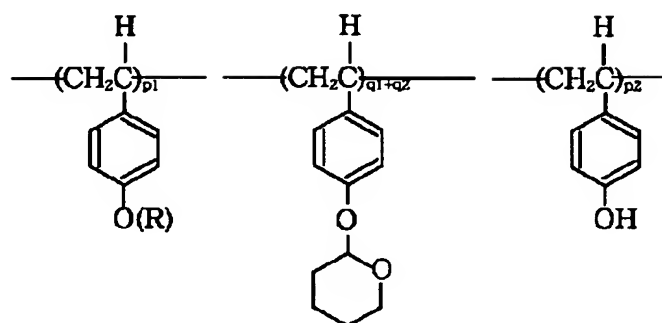
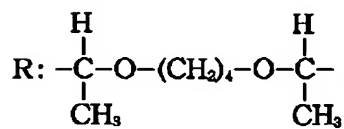
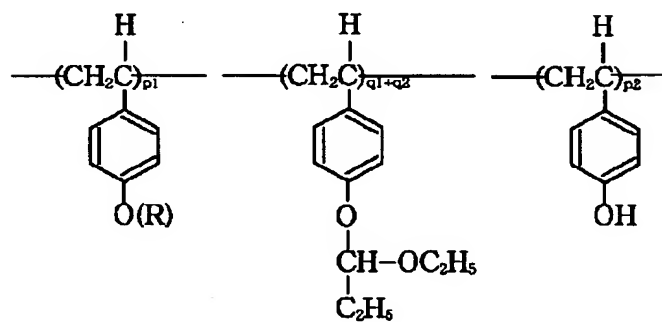
[0 1 6 4]

[化 9 0]

Polym.5Polym.6

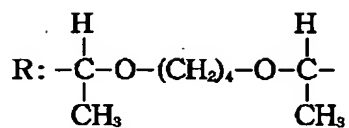
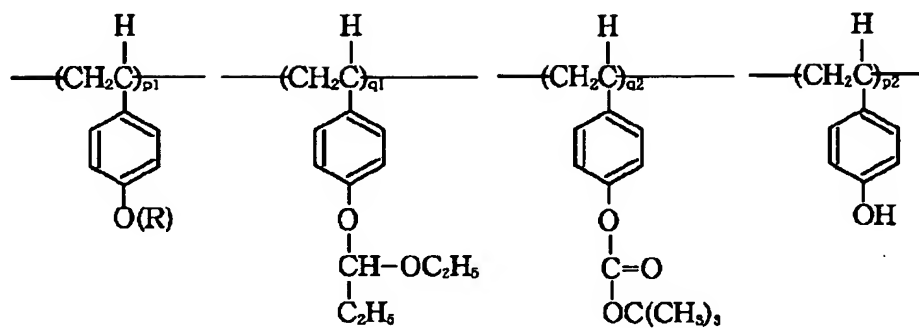
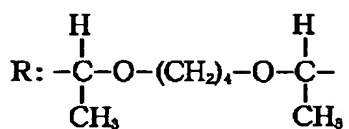
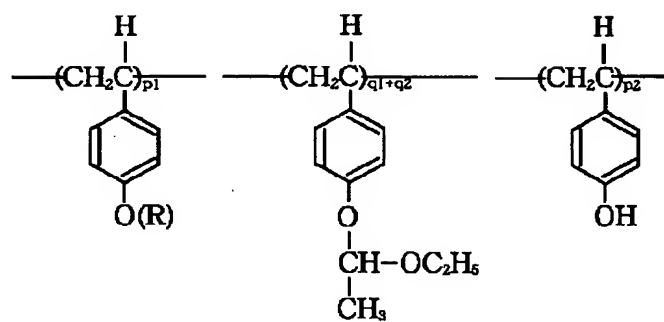
【0165】

【化91】

Polym.7Polym.8

【0166】

【化92】

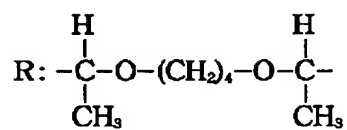
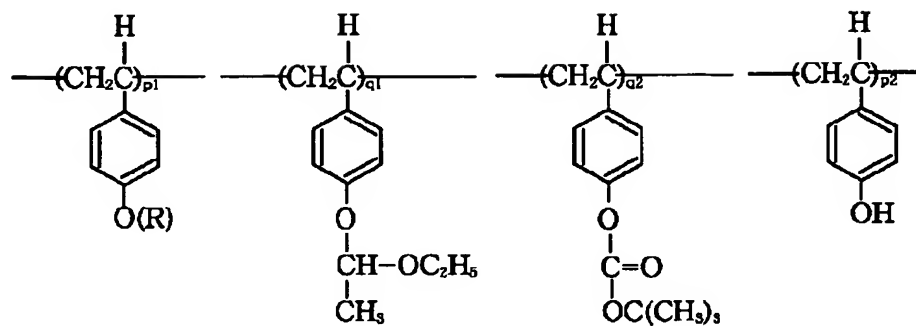
Polym.9Polym.10

【 0 1 6 7 】

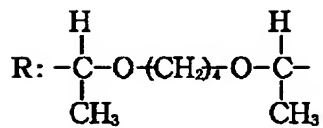
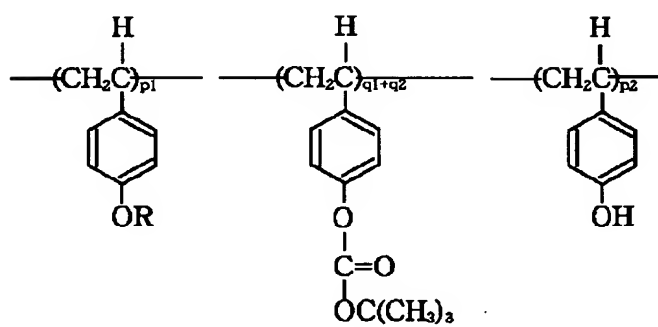
【 化 9 3 】

91
Polym.11

92

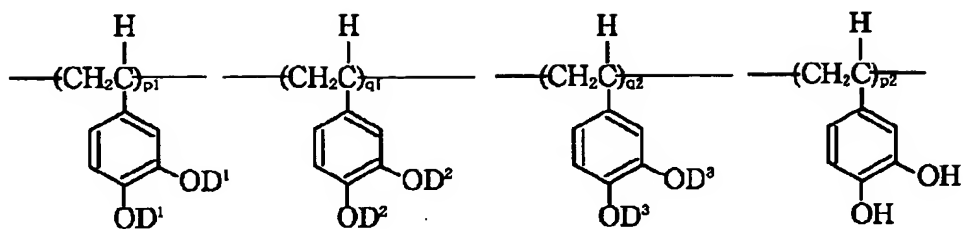


Polym.12



【0168】

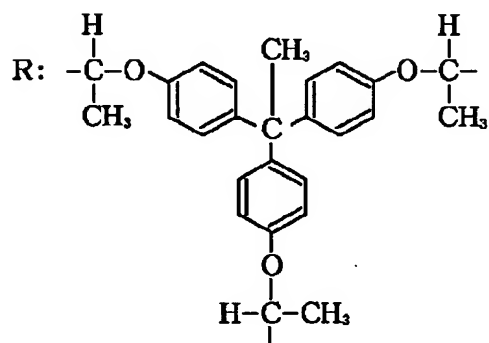
【化94】

Polym.13

$\text{D}^1 = \text{H}$ 又は (R)

$\text{D}^2 = \text{H}$ 又は $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$

$\text{D}^3 = \text{H}$ or $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$



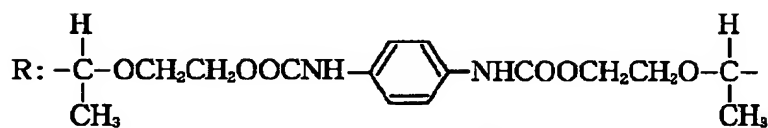
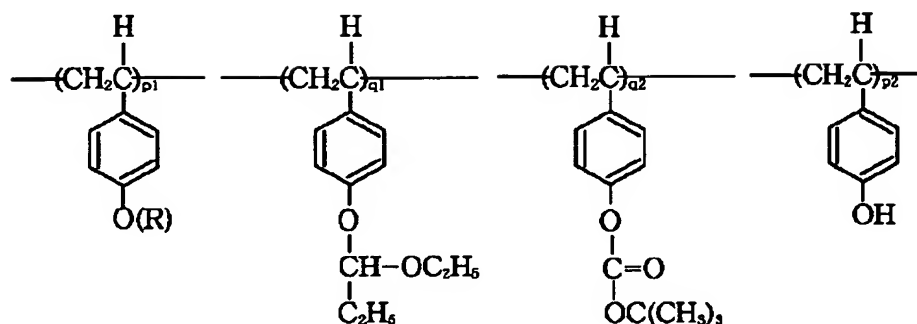
(但し、 D^1 の少なくとも1個はR、 D^2 の少なくとも1個は $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{OC}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ 、 D^3 の少なくとも1個は $\begin{array}{c} -\text{C}-\text{OC}(\text{CH}_3)_3 \\ || \\ \text{O} \end{array}$ である。)

[0169]

[化95]

95
Polym.14

96



[0170]

【表1】

実施例	組 成 比 (モル比)				PHSの Mw	PHSの Mw/Mn	高分子化合物 の Mw
	p1	q1	q2	p2			
1 [Polym.1]	3	27		70	11,000	1.05	22,000
2 [Polym.2]	3	27	8	62	11,000	1.05	23,000
3 [Polym.3]	10	24		66	5,000	1.05	12,000
4 [Polym.4]	7	10	5	78	5,000	1.05	12,000
5 [Polym.5]	4	35		61	11,000	1.42	24,000
6 [Polym.6]	7	25		68	13,000	1.15	30,000
7 [Polym.7]	10	20		70	3,000	1.10	8,000
8 [Polym.8]	5.5	26		68.5	11,000	1.05	22,000
9 [Polym.9]	5.5	21	5	68.5	11,000	1.05	24,000
10 [Polym.10]	5.5	31		63.5	11,000	1.05	25,000
11 [Polym.11]	5.5	18	5	71.5	11,000	1.05	24,000
12 [Polym.12]	4	18		78	10,000	1.08	23,000
13 [Polym.13]	4	20	4	72	10,000	1.20	25,000
14 [Polym.14]	2	21	5	71	10,000	1.30	27,000

*ポリヒドロキシステレン

【0171】〔参考例〕上記実施例で得られた高分子化合物 (Polym. 1~14) をベース樹脂、下記式 (PAG. 1~12) で示される酸発生剤、下記式 (D

RR. 1~4) で示される溶解制御剤、塩基性化合物、下記式 (ACC. 1, 2) で示される分子内に≡C-C-OOHで示される基を有する芳香族化合物、下記式 (D

YE. 1、2)で示される紫外線吸収剤から選ばれるレジスト材料用成分を溶剤に溶解し、表2、3に示す組成でレジスト液を調合した。必要に応じて、界面活性剤フロラド「FC-430(住友スリーエム(株)製)」0.1部を加え、成膜性を改善した。

【0172】また、比較のため下記示性式(Poly m. 15~17)で示される高分子化合物をベース樹脂として上記と同様にレジスト液を表4に示す組成で調合した。

【0173】これら各組成物を0.1 μ mのテフロン製 10
フィルターで濾過することによりレジスト液を調製した。これをシリコンウエハー上へスピンコーティングし、このシリコンウエハーを100℃のホットプレートで90秒間ベークした。なお、膜厚は0.55 μ mに設定した。

【0174】そして、目的のパターンを形成するためのマスクを介してエキシマレーザーステッパ(ニコン社、NSR-2005EX NA=0.5)を用いて露光し、110℃で90秒間ベークを施し、2.38%の

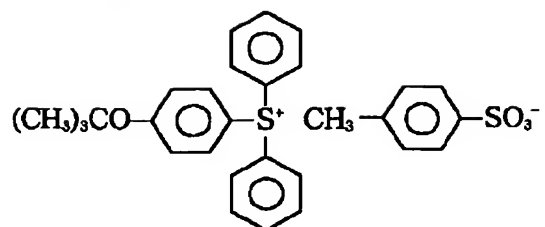
テトラメチルアンモニウムヒドロキシドの水溶液で現像を行うと、ポジ型のパターンを得ることができた。

【0175】得られたレジストパターンを次のように評価した。まず、感度(Eth)を求めた。次に0.24 μ mのラインアンドスペースのトップとボトムを1:1で解像する露光量を最適露光量(感度:Eop)として、この露光量における分離しているラインアンドスペースの最小線幅を評価レジストの解像度とした。同一露光量での露光から加熱処理までの時間経過(PED)を2時間とした際の解像度も観察した。また、解像したレジストパターンの形状は、走査型電子顕微鏡を用いて観察し、耐熱性試験として、このレジストパターンを130℃で10分間ホットプレート上にて加熱し、加熱前後でのパターン形状の変化を観察した。

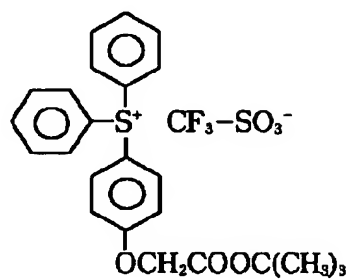
【0176】レジスト組成を表2~4、実施例の高分子化合物を用いた場合の評価結果を表5並びに比較例の高分子化合物を用いた場合の評価結果を表6に示す。

【0177】

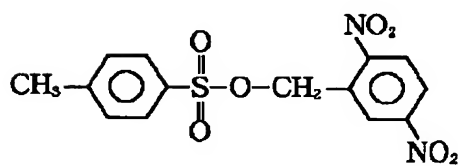
【化96】



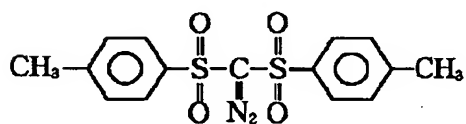
(PAG.1)



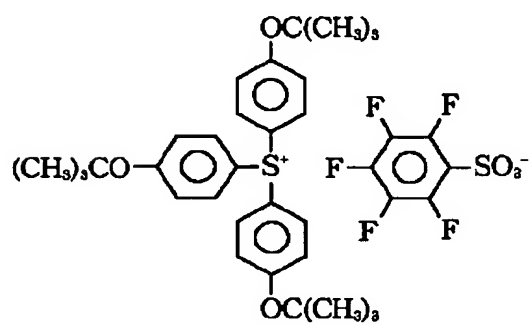
(PAG.2)



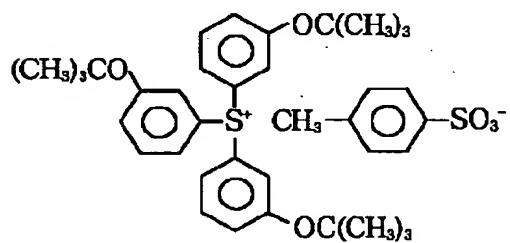
(PAG.3)



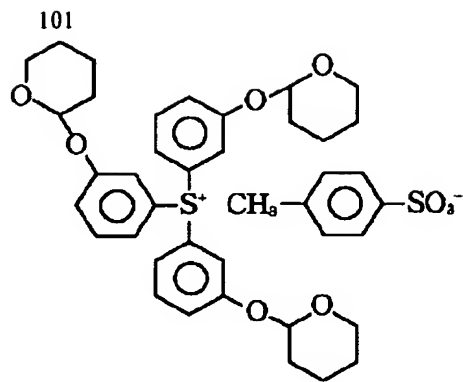
(PAG.4)



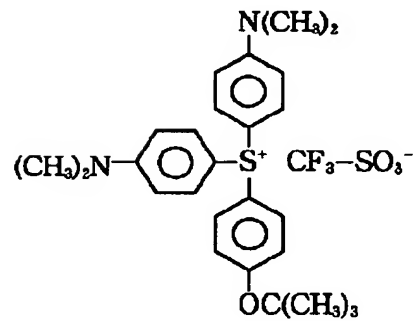
(PAG.5)



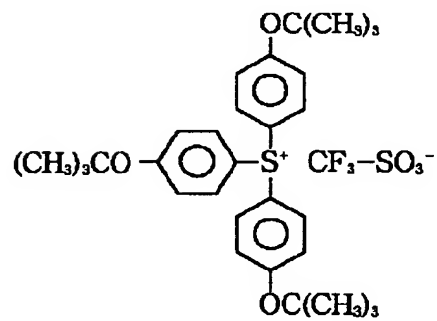
(PAG.6)



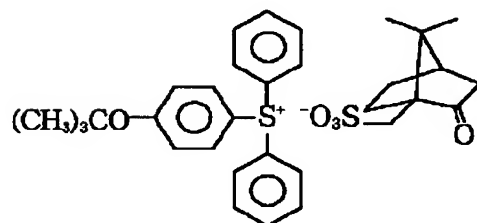
(PAG.7)



(PAG.8)



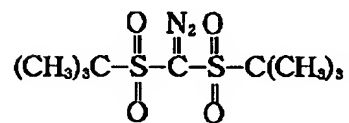
(PAG.9)



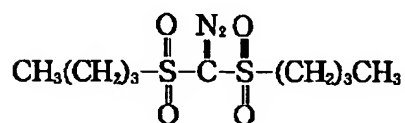
(PAG.10)

【 0 1 7 9 】

【 化 9 8 】



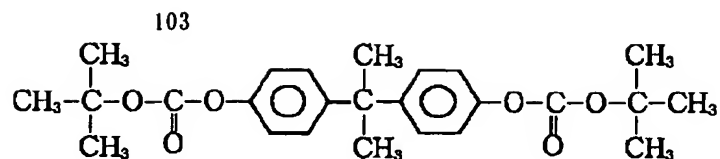
(PAG.11)



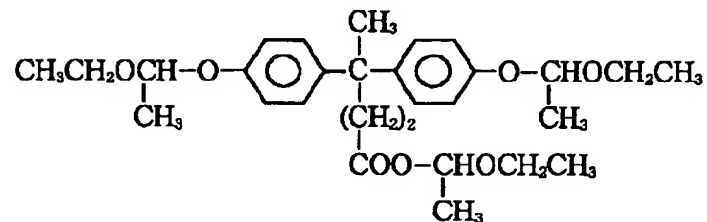
(PAG.12)

【 0 1 8 0 】

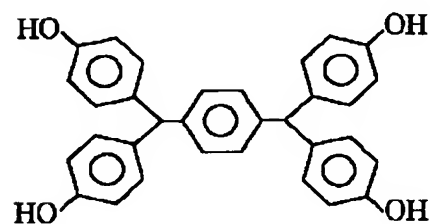
【 化 9 9 】



(DRR.1)



(DRR.2)

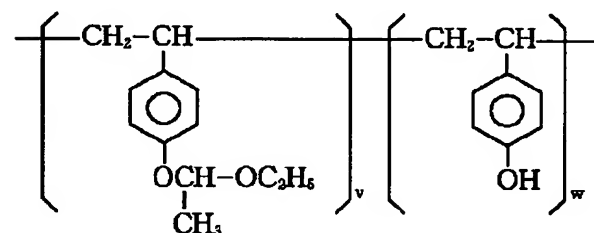


(DRR.3)

酸不安定基:

tert-ブトキシカルボニル基

平均置換率 50%



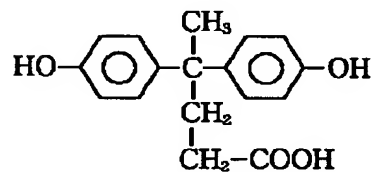
(DRR.4)

 $v/(v+w)=0.09$

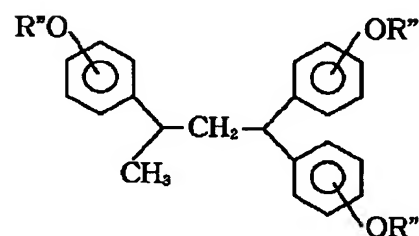
重量平均分子量 3,000

【0181】

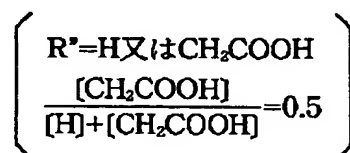
【化100】



ACC.1

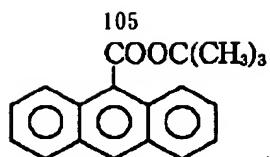


ACC.2

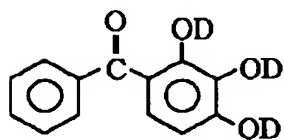


【0182】

【化101】

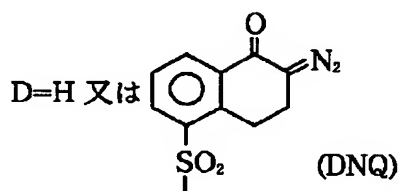


DYE.1



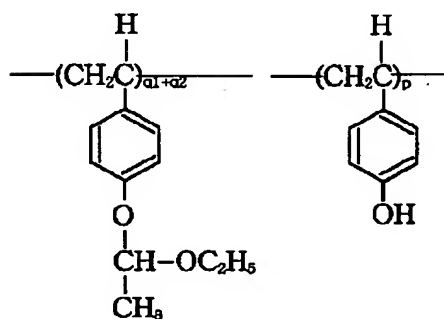
$$[\text{DNQ}] / [\text{H}] + [\text{DNQ}] = 0.50$$

DYE.2

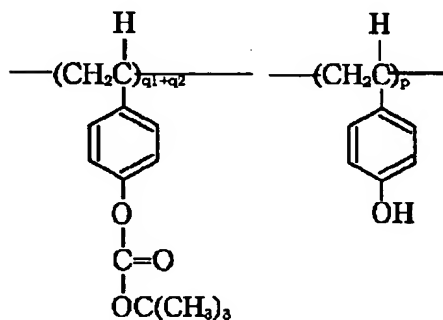


【0183】

【化102】

Polym.15

$$\begin{aligned} \text{Mw} &= 12,000 \\ \text{Mw/Mn} &= 2.0 \\ q1 + q2 / (q1 + q2 + p) &= 0.35 \end{aligned}$$

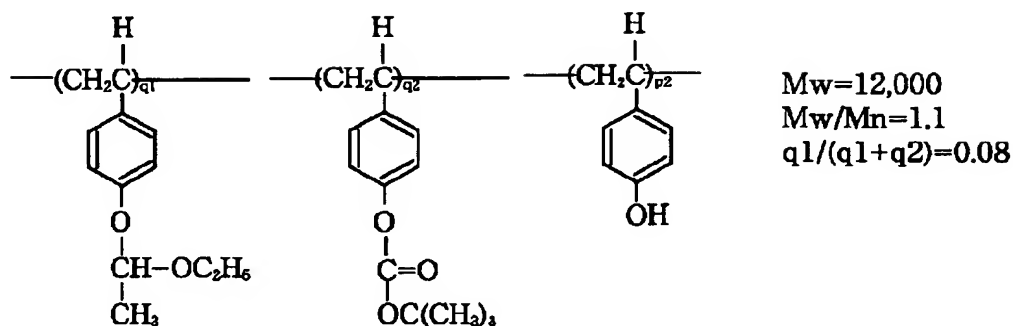
Polym.16

$$\begin{aligned} \text{Mw} &= 15,000 \\ \text{Mw/Mn} &= 1.5 \\ q1 + q2 / (q1 + q2 + p) &= 0.20 \end{aligned}$$

【0184】

【化103】

Polym.17



【0185】

【表2】

実施例	レジスト材料組成物 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
1	Polym.1 (80)	PAG.1 (3)	—	—	—	PGMEA (530)
2	Polym.2 (80)	PAG.2 (3)	—	—	—	PGMEA (530)
3	Polym.3 (80)	PAG.3 (3)	—	—	—	DGLM (300)
4	Polym.4 (80)	PAG.4 (3)	—	トリエタノールアミン (0.1)	—	PGMEA (530)
5	Polym.5 (80)	PAG.5 (3)	—	2-ヒドロキシピリジン (0.11)	—	PGMEA (530)
6	Polym.6 (80)	PAG.6 (3)	DRR.1 (16)	テトラエチレンジアミン (0.09)	—	PGMEA (530)
7	Polym.7 (80)	PAG.1 (3.5) PAG.8 (0.5)	DRR.3 (16)	キノリン (0.09)	—	EIPA (580)
8	Polym.8 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	—	トリエタノールアミン (0.1) ピペリジンエタノール (0.05)	ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
9	Polym.9 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	—	トリエタノールアミン (0.1) 1,8-ジアザビスクロウンデセン (0.05)	ACC.1 (0.5)	PGMEA (530)
10	Polym.10 (80)	PAG.9 (2) PAG.7 (1)	DRR.2 (8)	N-メチルピロリドン (0.1)	—	EL/BA (510)
11	Polym.11 (80)	PAG.9 (2) PAG.10 (1)	DRR.4 (8)	N,N-ジメチルアセトアミド (5.0)	—	EL/BA (510)
12	Polym.10 (50) Polym.12 (30)	PAG. 1 (4)	—	トリブチルアミン (0.03) N,N-ジメチルアセトアミド (5.0)	—	PGMEA (530)
13	Polym.10 (40) Polym.13 (40)	PAG. 1 (4)	DRR.2 (4)	2-ヒドロキシピリジン (0.11)	ACC.2 (2)	PGMEA (530)

【0186】

【表3】

実施例	レジスト材料組成物 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
14	Polym.9 (35) Polym.15 (45)	PAG.9 (4)	—	トリエタノールアミン (0.1)	ACC.1 (1)	PGMEA (530)
15	Polym.8 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	—	トリエタノールアミン (0.05)	DYE.1 (1.2)	PGMEA (530)
16	Polym.9 (80)	PAG.1 (1) PAG.11 (2)	—	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4)	PGMEA (530)
17	Polym.10 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	—	トリエタノールアミン (0.05)	DYE.1 (1.2) ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
18	Polym.11 (80)	PAG.1 (1) PAG.12 (2)	—	ピペリジンエタノール (0.05)	DYE.2 (4) ACC.1 (0.2)	PGMEA (530)
19	Polym.1 (80)	PAG.1 (2)	DRR.1 (4) DRR.3 (4)	N-メチルピロリドン (0.05)	—	PGMEA/ EP (530)
20	Polym.1 (80)	PAG.1 (2)	DRR.2 (4) DRR.4 (4)	N-メチルピロリドン (0.05)	—	PGMEA/ CH (530)
21	Polym.2 (80)	PAG.1 (2)	—	N-メチルピロリドン (0.05)	—	PGMEA (530)
22	Polym.2 (80)	PAG.1 (2)	—	N-メチルピロリドン (0.05)	—	PGMEA (530)
23	Polym.12 (80)	PAG.1 (1.5)	—	トリエタノールアミン (0.08)	—	PGMEA (530)
24	Polym.13 (80)	PAG.1 (1.5)	—	トリエタノールアミン (0.08)	—	PGMEA (530)
25	Polym.14 (80)	PAG.2 (4)	—	—	ACC.1 (2)	PGMEA (530)

【0187】

【表4】

比較例	レジスト材料組成物 [括弧内：組成比 (単位：重量部)]					
	ベース樹脂	酸発生剤	溶解制御剤	塩基性化合物	その他の添加剤	有機溶剤
1	Polym.15 (80)	PAG.1 (2)	—	N-メチルピロリドン (0.05)	—	PGMEA (530)
2	Polym.16 (80)	PAG.1 (2)	—	N-メチルピロリドン (0.05)	—	PGMEA (530)
3	Polym.17 (80)	PAG.1 (2)	—	N-メチルピロリドン (0.05)	—	PGMEA (530)

DGLM：2-メトキシエチルエーテル

EIPA：1-エトキシ-2-プロパノール

EL/BA：乳酸エチル（85重量%）と酢酸ブチル（15重量%）の混合溶液

PGMEA：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート

PGMEA/EP：プロピレングリコールモノメチルエ

ーテルアセテート（90重量%）とビルビン酸エチル（10重量%）の混合溶液

PGMEA/CH：プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（90重量%）とシクロヘキサノン（10重量%）の混合溶液

【0188】

【表5】

実施例	感度： E _{op} (mJ/cm ²)	解像度 (μm)		即時/PED2時間 のプロファイル	耐熱性
		即時	PED2時間		
1	6.0	0.20	0.20	矩形	○
2	7.0	0.20	0.20	矩形	○
3	8.0	0.20	0.20	矩形	○
4	30.0	0.18	0.20	矩形	○
5	35.0	0.18	0.20	矩形	○
6	25.0	0.18	0.18	矩形	○
7	18.0	0.18	0.18	矩形	○
8	31.0	0.18	0.18	矩形	○
9	30.0	0.18	0.18	矩形	○
10	28.0	0.18	0.18	矩形	○
11	20.0	0.18	0.18	矩形	○
12	24.0	0.18	0.18	矩形	○
13	25.0	0.18	0.18	矩形	○
14	22.0	0.18	0.18	矩形	○
15	23.0	0.20	0.20	若干順テーパー	○
16	24.0	0.20	0.20	若干順テーパー	○
17	23.0	0.20	0.20	若干順テーパー	○
18	24.0	0.20	0.20	若干順テーパー	○
19	19.0	0.18	0.18	矩形	○
20	20.0	0.18	0.18	矩形	○
21	20.0	0.18	0.18	矩形	○
22	21.0	0.18	0.18	矩形	○
23	28.0	0.20	0.20	矩形	○
24	30.0	0.20	0.20	矩形	○
25	50.0	0.20	0.20	矩形	○

耐熱性 ○：加熱前後のパターン形状の変化なし

【0189】

【表6】

比較例	感度： E _{op} (mJ/cm ²)	解像度 (μm)		即時/PED2時間 のプロファイル	耐熱性
		即時	PED2時間		
1	20.0	0.22	0.20	矩形/ 逆テーパー	×
2	22.0	0.22	解像せず	矩形/ 解像せず	×
3	21.0	0.22	0.26	矩形/ T-トップ	×

耐熱性 ○：加熱前後のパターン形状の変化なし

×：加熱後、熱垂れのためパターン劣化

フロントページの続き

(72)発明者 降▲旗▼ 智欣
群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10
信越化学工業株式会社シリコン電子材料
技術研究所内

(72)発明者 竹田 好文
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 名倉 茂広
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内

(72)発明者 石原 俊信
新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28-1
信越化学工業株式会社合成技術研究所内
(72)発明者 山岡 亜夫
千葉県船橋市本中山3-22-7